DIE NATURWISSENSCHAFTEN

22. Jahrgang | 2. Februar 1934 | Heft 5

Der Aufbau der hochmolekularen organischen Verbindungen[1].

Von H. STAUDINGER, Freiburg i. Brsg.

I. Beständigkeit und Molekülgestalt der organischen Verbindungen.

Die organische Chemie ist dadurch charakterisiert, daß weit mehr Verbindungen des Kohlenstoffs existieren, als von allen anderen Elementen. Es sind heute über 300000 wohldefinierte organische Verbindungen bekannt, während die Zahl der Verbindungen der anderen Elemente ungefähr 30000—40000 beträgt. Diese Sonderstellung der Verbindungen des Kohlenstoffs ist dadurch bedingt, daß dieselben ein anderes Bauprinzip als die meisten chemischen Verbindungen haben. Die Verbindungen der Metalle oder Metalloide sind meist heteropolar, die Kohlenstoffverbindungen in der Regel homöopolar; wenn aber heteropolare organische Verbindungen vorliegen, so sind im Anion bzw. Kation die Kohlenstoffatome mit anderen Atomen zu einem mehr oder weniger kompliziert gebauten homöopolaren Gerüst gebunden. Aber nicht nur diese besondere Bauart der organischen Verbindungen ermöglicht ihre große Zahl, sondern vor allem die auffallende Stabilität der Bindung von Kohlenstoffatomen untereinander und mit Wasserstoffatomen. Relativ stabil ist weiter die Bindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Stickstoff sowie einer Reihe von anderen Elementen. Deshalb ist die Herstellung einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen und einer beinahe unendlichen Reihe von Kohlenstoffverbindungen möglich. Wenn man die Chemie anderer Elemente betrachtet, so findet man auch bei Verbindungen z. B. des Siliciums oder des Stickstoffs mit Wasserstoff homöopolare Stoffe. Die Moleküle derselben haben ein ähnliches Bauprinzip wie die organischen Moleküle. Aber die Bindefähigkeit von Siliciumatomen oder Stickstoffatomen unter sich und mit Wasserstoffatomen ist nur gering, so daß nur eine beschränkte Anzahl von Verbindungen des Stickstoffs oder des Siliciums mit Wasserstoff herzustellen sind.

Diese auffallende Stabilität von kompliziert gebauten Kohlenstoffverbindungen im Vergleich zu der von anorganischen homöopolaren Verbindungen ist entscheidend für die gesamte organische Chemie. Sie beruht auf der Stabilität der homöopolaren Kohlenstoffbindung. Sie hängt ferner damit zusammen, daß die Moleküle der organischen Verbindungen relativ starr sind[2]. Infolge dieser Starrheit haben die komplizierten Moleküle einer organischen Verbindung eine ganz bestimmte Gestalt. Wenn wir, entsprechend dem BRAGGschen[1] Vorschlag, aus Kugeln Modelle von organischen Verbindungen herstellen, so entsprechen dieselben weitgehend der Wirklichkeit. Das Verhalten einer organischen Verbindung, die chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben hängen also nicht nur von der Zusammensetzung und Größe der Moleküle ab, sondern sind auch ganz wesentlich durch die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen bedingt. So haben z. B. die höhermolekularen normalen Paraffine, Fettsäuren und Alkohole nahezu die gleichen physikalischen Eigenschaften, weil — entsprechend den Untersuchungen im BRAGGschen Laboratorium[2] — deren Moleküle dieselbe langgestreckte Gestalt besitzen. Um die Eigenschaften einer organischen Verbindung zu verstehen, wird also der Chemiker in Zukunft nicht nur die Konstitutionsformel wiedergeben müssen, sondern auch die Gestalt der Moleküle zu kennzeichnen haben[3].

Die organischen Moleküle haben dabei das allgemeine Bauprinzip, eine möglichst langgestreckte Gestalt anzunehmen. Sehr viele Naturprodukte, und zwar nicht nur niedermolekulare, wie die Fette und Wachse, sondern auch hochmolekulare, wie Kautschuk und Cellulose, bauen sich aus Fadenmolekülen (Stabmolekülen) auf. Die langgestreckte Gestalt besitzen die Moleküle dabei nicht nur im festen Zustand, sondern auch im flüssigen und weiter in Lösung.

Im festen Zustand kann die Gestalt der Moleküle durch röntgenographische Untersuchungen ermittelt werden. Bei Paraffinen und Paraffinderivaten ist die langgestreckte Form der Moleküle im Kristall zuerst von der BRAGGschen Schule erkannt worden.

Beim Schmelzen, also *im flüssigen Zustand*,

[1] Vortrag an der Universität Madrid am 22. März 1933. (Das Buch von H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — Berlin: Julius Springer 1932, ist im folgenden als „Buch" zitiert.)

[2] Natürlich führt ein solches Molekül gesetzmäßige Schwingungen aus, sonst wären innermolekulare chemische Reaktionen (z. B. die Laktonisierung) zwischen einzelnen Gruppen nicht möglich. Diese Schwingungen sind aber nicht regellos, sondern können mit elastischen Schwingungen verglichen werden. Ein langes Fadenmolekül ist also eher mit einem elastischen Glasfaden als mit einem Wollfaden zu vergleichen. Vgl. H. STAUDINGER u. E. OCHIAI, Z. physik. Chem. (A) **158**, 41 (1931); ferner Buch S. 79.

[1] Vgl. W. L. BRAGG, L'analyse des structures cristallines par les rayons X. Bericht über den II. Solvay Kongreß, Brüssel 1925. Verlag Gauthier-Villars, Paris.

[2] Vgl. MÜLLER u. SHEARER, J. chem. Soc. Lond. **123**, 3156 (1923), und andere Arbeiten dieser Autoren.

[3] H. STAUDINGER u. W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 376 (1933).

bleibt die Molekülform weitgehend erhalten; denn nach röntgenographischen Untersuchungen besitzen die Moleküle flüssiger Paraffinderivate dieselbe langgestreckte Gestalt wie im Kristall[1]. Daß der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand von keiner prinzipiellen Änderung der Gestalt der Moleküle begleitet ist, kann man auch schon daraus folgern, daß das spez. Gewicht einer festen und flüssigen organischen Verbindung nicht sehr verschieden ist. Wenn mit dem Schmelzprozeß große Formänderungen der Moleküle verbunden wären, dann müßte sich auch das spez. Gewicht weitgehend ändern. Wenn z. B. die Moleküle der Paraffine nur im festen Zustand langgestreckt, im flüssigen Zustand aber geschlängelt oder spiralig aufgerollt wären, dann müßte das spez. Gewicht eines flüssigen Paraffins wesentlich kleiner sein, als das eines festen, weil dann im flüssigen Zustand mehr Hohlräume zwischen den regellos gestalteten Molekülen vorhanden wären als im festen.

Wichtig ist aber vor allem die Tatsache, daß beim Lösen eines organischen Stoffes in den meisten Lösungsmitteln die Moleküle ihre Gestalt weitgehend beibehalten. *Die Moleküle von normalen Paraffinen und Paraffinderivaten haben in Lösung in der Mittellage fadenförmige Gestalt*[2], *wie im festen und flüssigen Zustand.* Sie sind nicht etwa geknäuelt oder spiralig aufgerollt, wie neuerdings mehrfach angenommen wurde[3]. Die Tatsache, daß die Moleküle im gelösten Zustand eine gestreckte Gestalt haben, ergibt sich aus Messungen der Viscosität solcher Lösungen. Die einfache Form der hier geltenden Viscositätsgesetze ist nur unter der Annahme verständlich, daß die Stabmoleküle der festen Stoffe als solche auch in der Lösung verhanden sind. Auf die Zusammenhänge zwischen der Länge der fadenförmigen Moleküle und der Viscosität ihrer Lösungen wird noch später eingegangen. Weiter zeigen Lösungen von Fadenmolekülen Strömungsdoppelbrechung; dies beweist ebenfalls ihre fadenförmige Gestalt[4].

Die starre Gestalt der meisten organischen Moleküle in Lösung hat auch die leichte Kristallisation vieler kompliziert gebauter organischer Verbindungen zur Folge. Diese wäre gar nicht verständlich, wenn deren Moleküle in Lösung regellos geformt wären, also eine vollständig andere Gestalt hätten wie im festen Zustand. Andererseits gibt es voraussichtlich Moleküle, die in verschiedenen Formen vorkommen[5]. Bei manchen Stoffen, z. B. bei organischen Molekülen mit Seitenketten, beobachtet man schlechte *Kristallisationsfähigkeit*[1], die damit zusammenhängen kann, daß die Moleküle in Lösung verschiedene Formen haben. In Zukunft wird daher auf den Zusammenhang der Kristallisationsfähigkeit eines Stoffes mit dem Bau seiner Moleküle genauer zu achten sein[2].

Daß Moleküle beim Lösungsvorgang ihre Gestalt nicht wesentlich verändern, kann ganz allgemeinen Betrachtungen entnommen werden:

Chemische Verbindungen erster Ordnung sind solche, bei denen *die Atome durch Hauptvalenzen* (normale Covalenzen) gebunden sind. Daraus ergibt sich die Definition des Molekülbegriffs[3]: Das *normale Molekül* umfaßt alle Atome, die durch Hauptvalenzen gebunden sind.

Bei *chemischen Verbindungen zweiter Ordnung* sind einzelne Atome zwischen normalen Molekülen durch Nebenvalenzen (coordinative Covalenzen) gebunden. Das *coordinative Molekül*[3] umfaßt alle Atome, die sowohl durch normale als auch durch coordinative Covalenzen gebunden sind.

Bei *chemischen Verbindungen dritter Ordnung* sind normale oder coordinative Moleküle durch VAN DER WAALSche Kräfte gebunden. Dies gilt für den festen, flüssigen und den gelösten Zustand. Man kann also feste und flüssige homöopolare Verbindungen sowie Lösungen derselben in homöopolaren Lösungsmitteln als „VAN DER WAALSche Verbindungen" oder chemische Verbindungen „dritter Ordnung" bezeichnen. Wenn ein fester oder flüssiger homöopolarer Stoff in einem homöopolaren Lösungsmittel gelöst wird, so wird die „VAN DER WAALSche Bindung" zwischen gleichartigen Molekülen aufgehoben und dafür wird eine solche Bindung hergestellt zwischen denselben und den Lösungsmittelmolekülen, also Molekülen von ähnlichem Bau. Derartige Umsetzungen zwischen „VAN DER WAALSchen Verbindungen" gehen mit geringer Volumänderung vor sich. Dies spricht dafür, daß die Gestalt, z. B. von Fadenmolekülen, beim Lösen sich nicht wesentlich ändert: es müßte sich das Volumen beim Lösen vergrößern, wenn die Fadenmoleküle dabei eine regellose geknäuelte Form annehmen würden.

Über die *Gestalt der Moleküle im gasförmigen Zustand* läßt sich bisher sehr wenig sagen, weil hier, mit Ausnahme der Elektronenbeugungsversuche von R. WIERL[4], die nötigen Untersuchungen fehlen. Diese Frage ist auch für die organische Chemie von relativ geringer Bedeutung, da es wesentlich darauf ankommt, die *physikalischen und chemischen Eigenschaften einer organischen Verbindung im festen, flüssigen und gelösten Zustand mit dem Bau, der Größe und der Gestalt ihrer Moleküle* in Zusammenhang zu bringen.

---

[1] Vgl. G. W. STEWART, Rev. modern Physics **2**, 116 (1930) — Chem. Reviews **6**, 483 (1929).

[2] Vgl. Buch S. 79ff.

[3] Vgl. W. KUHN, Z. physik. Chem. **161**, 438 (1932) — W. HALLER, Kolloid-Z. **49**, 77 (1929) und Kolloid-Z. **56**, 258 (1931).

[4] R. SIGNER, Z. physik. Chem. (A) **150**, 257 (1930).

[5] H. STAUDINGER u. W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 374 (1933).

[1] Vgl. die Arbeiten von G. TAMANN über die Kristallisationsfähigkeit organischer Verbindungen. Z. physik. Chem. **25**, 441 (1898).

[2] Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind im Gange.

[3] Buch S. 5.

[4] R. WIERL, Untersuchung von Pentan, Hexan und 1,5-Dichlorpentan. Leipziger Vorträge 1930 (Hirzel) S. 23.

Die oben geschilderte Starrheit von organischen Molekülen gilt nur für niedere Temperaturen. Im Gebiet höherer Temperaturen werden die organischen Moleküle beweglicher und dadurch zersetzlicher. Es ist bekannt, daß bei Temperaturen über 1000° die charakteristischen Unterschiede zwischen der anorganischen und der organischen Chemie verschwinden. Bei dieser hohen Temperatur existieren die komplizierten organischen Verbindungen nicht mehr; ihre Moleküle zerfallen schon viel früher infolge ihrer zu großen Beweglichkeit. Bei solch hohen Temperaturen sind nur die einfachsten Stoffe bekannt; so zerfallen oder verkracken z. B. hochmolekulare Kohlenwasserstoffe in einfache Bruchstücke oder sie verkohlen unter Abscheidung von Wasserstoff. Je tiefer aber die Temperatur, um so höhermolekulare Stoffe werden beständig[1]. Da nun selbst bei Temperaturen von 300—400° noch recht hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe existenzfähig sind, z. B. das Hexacontan, so war von vornherein zu vermuten, daß bei gewöhnlicher Temperatur noch weit größere und komplizierter gebaute Moleküle von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen existieren können. Dies ist in der Tat der Fall. Solche hochmolekularen Verbindungen lassen sich durch Polymerisationsprozesse synthetisch herstellen, so z. B. das Polyoxymethylen, das Polystyrol, die Kunstharze und eine große Menge ähnlicher hochmolekularer Stoffe. Vor allem aber in der Natur spielen die hochmolekularen Stoffe eine außerordentlich wichtige Rolle; es gehören die wichtigsten Naturstoffe dazu, wie die Eiweißstoffe, die Cellulose und der Kautschuk.

Von diesen Stoffen ist bisher nur die Konstitution des Kautschuks und der Cellulose erforscht. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

	Kautschuk[2]	Cellulose[2]
Polymerisationsgrad . .	1840	750
Molekulargewicht . . .	125000	120000
Zahl der Atome im Molekül	24000	16000
Kettenlänge in Å . . .	8300	3900
Verhältnis von Durchmesser und Länge des Moleküls	1:3000	1:500

Es zeigt sich, daß hier Moleküle von Dimensionen vorliegen, wie sie bisher unbekannt und auch unerwartet waren. Besonders die Gestalt dieser Moleküle ist auffallend. Sie stellen im Verhältnis zu ihrer Dicke außerordentlich lange Gebilde dar; so kann z. B. ein Kautschukmolekül mit einem langen dünnen Stab verglichen werden, der bei 30 m Länge nur 1 cm Durchmesser besitzt.

Mit dieser eigentümlichen Gestalt und der außerordentlichen Länge der Kautschuk- und Cellulosemoleküle hängen nun die wertvollen technischen Eigenschaften dieser Naturstoffe, ihre Festigkeit und ihre Elastizität zusammen. So ergibt sich, daß z. B. die Textilindustrie in Zukunft, wenn sie in der wissenschaftlichen Beurteilung ihrer Materialien vorankommen will, der Größe der Cellulosemoleküle weitgehende Beachtung schenken muß.

II. Aufbau der Hochpolymeren.

Bisher hat sich die organische Chemie nur mit der Untersuchung relativ niedermolekularer Verbindungen befaßt. Die 300000 organischen Verbindungen, die z. B. in RICHTERS Lexikon der Kohlenstoffverbindungen registriert sind, haben ein Molekulargewicht von 16 (Methan) bis höchstens 5000. EMIL FISCHER[1] synthetisierte das Osazon eines komplizierten Zuckerderivates vom Molekulargewicht 4021. Aber selbst dieser Stoff, einer der höchstmolekularen der durch allmähliches Aufbau synthetisch hergestellten Produkte, ist noch niedermolekular im Vergleich zu den sehr hochmolekularen Naturprodukten und den synthetischen Hochpolymeren, die ein Molekulargewicht von 100000 und mehr besitzen. Er besitzt auch noch nicht die charakteristischen „hochmolekularen" Eigenschaften, die erst bei Stoffen mit viel höherem Molekulargewicht auftreten. EMIL FISCHER wurde zu dieser und ähnlichen Synthesen höhermolekularer Stoffe durch den Gedanken veranlaßt, daß man einen organischen Stoff erst dann völlig kennenlernen könne, wenn man ihn aus wohlbekannten kleinen Bruchstücken allmählich aufgebaut hat. *Diese Forderung des synthetisierenden organischen Chemikers läßt sich aber mit den heutigen Methoden bei den hochmolekularen Naturprodukten nicht erreichen.* Es ist darum verständlich, daß der Chemiker, der die Arbeitsart und Denkweise, die zur Konstitutionsaufklärung niedermolekularer Produkte geführt hat, auch auf die Konstitutionsaufklärung von Kautschuk und Cellulose übertragen will, leicht die Meinung vertritt, die oben gemachten Angaben über die Konstitution von Kautschuk und Cellulose seien noch unbewiesen, und es könne erst dann deren Konstitution als völlig geklärt gelten, wenn durch eine allmähliche schrittweise Synthese, also durch ein fortgesetztes Aneinanderfügen von einem kleinen Bruchstück an ein anderes, der hochmolekulare Stoff systematisch aufgebaut worden sei. *Diesem Standpunkt gegenüber ist die klare Erkenntnis wichtig, daß man mit den bisherigen Methoden der Synthese von größeren Molekülen aus kleineren Bausteinen,* wie Kondensation, FRIEDEL-KRAFTSche Reaktion, GRIGNARDsche Reaktion, *nie zu Molekülen kommen kann, wie sie in den Naturprodukten vorliegen.* Denn die Makromoleküle der Naturprodukte sind so außerordentlich empfindlich, daß diese etwas gewalttätigen Methoden der bisherigen organischen Synthese nie zur Dar-

[1] Buch S. 154.
[2] Buch S. 104.

[1] E. FISCHER u. K. FREUDENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1119 (1913).

stellung von sehr hochmolekularen Produkten durch systematischen Aufbau führen können. Die synthetischen Hochpolymeren von hohem Molekulargewicht werden auch nicht durch fortgesetzte Kondensation aus kleinen Molekülen aufgebaut. Sie entstehen vielmehr durch einen eigenartigen Polymerisationsprozeß[1] auf Grund einer Kettenreaktion, bei der ein angeregtes Molekül des monomeren ungesättigten Stoffes andere Moleküle desselben anlagert, wobei neue größere angeregte Moleküle entstehen. Der Abschluß der Kettenreaktion wird durch eine kettenbrechende Reaktion erreicht und dadurch gleichzeitig die Endgruppe des Fadenmoleküls gebildet.

Gerade die oben geschilderte Gedankenrichtung des organischen Chemikers mag dazu beitragen, daß die neue Erkenntnis über den Bau der Hochmolekularen nur langsam durchdringt. Letzteres ist sicher auch dadurch begründet, daß experimentell die Arbeit bei der Untersuchung hochmolekularer Verbindungen eine ganz andere ist wie bei niedermolekularen. Der organische Chemiker ist gewohnt, seine Stoffe durch Destillation oder Kristallisation zu reinigen und sie durch Siedepunkts- oder Schmelzpunktsbestimmung oder andere physikalische Methoden auf Reinheit zu prüfen. Er bezeichnet einen Stoff als rein, wenn bei diesem alle Moleküle gleichen Bau und gleiche Größe haben, und ist bestrebt, andere Molekülsorten, die von der Darstellung her dem Stoff anhängen, durch die Reinigungsmethoden zu entfernen. Zur Reinigung von hochmolekularen Stoffen kann man diese Methoden aber nicht anwenden; denn keiner derselben ist unzersetzt destillierbar: der Siedepunkt aller hochmolekularen Stoffe liegt viel zu hoch, als daß deren Moleküle unverändert zu verdampfen imstande wären. Auch die Kristallisation im gewöhnlichen Sinne ist zu ihrer Reinigung nicht zu gebrauchen. Es sind zwar eine Reihe von hochmolekularen Stoffen kristallisiert[2], aber sie kristallisieren nicht in einem Molekülgitter, sondern in einem „Makromolekülgitter“[3]. Auch sind diese Stoffe zum Teil unschmelzbar, weil sie sich unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, oder sie zeigen einen unscharfen Schmelzpunkt bzw. Verflüssigungspunkt.

Dazu kommt noch, daß die hochmolekularen Stoffe nicht einheitlich zusammengesetzt sind, sondern aus einem *Gemisch von Polymerhomologen*[4] bestehen. Ein solcher Stoff besteht also aus Molekülen gleicher Bauart, aber verschiedenen Molekulargewichts. Bei der Größe des letzteren sind die physikalischen Unterschiede, z. B. die Löslichkeitsunterschiede, zwischen polymerhomologen Stoffen mit „benachbarter“ Molekülgröße so gering, daß eine Zerlegung durch fraktioniertes Lösen oder Fällen nicht möglich ist. So ist es ja schon außerordentlich schwierig, durch Umkristallisieren einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ von der Beimengung eines Kohlenwasserstoffs $C_{32}H_{66}$ zu befreien, und ganz unmöglich ist es, nach den heutigen Methoden z. B. Kautschukmoleküle $(C_5H_8)_{1000}$ von Molekülen $(C_5H_8)_{1010}$ durch eine der üblichen physikalischen Methoden zu trennen. Man hat es also bei Untersuchungen von hochmolekularen Stoffen nie mit Produkten einheitlicher Molekülgröße zu tun, wie bei den Niedermolekularen, sondern mit polymereinheitlichen[1] Stoffen, d. h. solchen Verbindungen, die Moleküle gleicher Bauart, aber verschiedener Länge enthalten. Schließlich geben die hochmolekularen Stoffe, soweit sie löslich sind, nicht normale, sondern zähe kolloide Lösungen, die hochviscos sind. Der organische Chemiker scheute sich lange Zeit, an die Untersuchung der Kolloidteilchen dieser Lösungen heranzugehen, weil er in der falschen Auffassung befangen war, daß die kolloide Natur der Lösungen mit einem micellaren Bau der Kolloidteilchen zusammenhänge. Es sollten also in den kolloiden Lösungen dieser hochmolekularen Stoffe niedrigmolekulare Grundkörper unbekannter Konstitution zu den Kolloidteilchen, den Micellen von kompliziertem Bau zusammengelagert sein[2]; diese sollten, je nach den Bedingungen, verschiedene Größe besitzen. Man verglich also die kolloiden Lösungen der Hochmolekularen mit denen der Seifen[3], da beide eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften aufweisen. Die Aufklärung des Aufbaues dieser Kolloide schien danach weniger eine Aufgabe der organischen Chemie, als eine solche der reinen Kolloidchemie zu sein. Aber es kam gerade umgekehrt. Die Natur der kolloiden Lösungen hochmolekularer Verbindungen konnte erst dann aufgeklärt werden, nachdem Bau und Größe der Moleküle erkannt waren. Diese Erkenntnis verdanken wir rein organisch-chemischen Untersuchungen, allerdings in Verbindung mit neuen Methoden, die hierzu aufgefunden und ausgearbeitet werden mußten, so vor allem *Viscositätsuntersuchungen*[4] *an verdünnten Lösungen polymerhomologer Reihen solcher hochmolekularer Stoffe.*

[1] Buch S. 149, 223 u. 255.

[2] Buch S. 113ff., 118ff.

[3] H. STAUDINGER u. R. SIGNER, Z. Kristallographie **70**, 202 (1929); vgl. auch Buch S. 110ff. u. 243ff.

[4] H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3022 (1926); Buch S. 7ff.

[1] H. STAUDINGER u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. **474**, 155 (1929).

[2] Man vgl. die Arbeiten von P. KARRER, Polymere Kohlehydrate. Leipzig 1925. — K. HESS, Chemie der Cellulose. Leipzig 1928. — R. PUMMERER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2167 (1927); **61**, 1591 (1928). — M. BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926). Vgl. auch Buch S. 26ff.

[3] MCBAIN, J. physic. Chem. **30**, 239 (1926) und Kolloid-Z. **40**, 1 (1926). Wo. OSTWALD rechnet sowohl die typischen Molekülkolloide, wie Kautschuk, Cellulose, Stärke, Eiweiß, als auch so typische Micellkolloide wie die Seifen zu den Emulsoiden. Vgl. „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“. 9. u. 10. Auflage. S. 33 u. 278. Leipzig: Th. Steinkopff 1927.

[4] Buch S. 52ff.

III. Bedeutung der synthetischen Polymeren zur Konstitutionsaufklärung der hochmolekularen Naturprodukte.

Über Kautschuk, Cellulose, Stärke und Eiweißstoffe liegen eine Unzahl von Untersuchungen vor, die das Bestreben hatten, den Bau der Moleküle dieser Naturstoffe aufzuklären, ohne daß diese Arbeiten den gewünschten Zweck erreichen konnten. Zurückschauend ist dieser Mißerfolg verständlich; denn gerade diese Naturprodukte sind infolge ihres komplizierten Baues sehr empfindlich und daher schwer zu bearbeiten. So ließ sich früher nicht entscheiden, worauf z. B. die leichte Veränderlichkeit der Lösungen dieser Naturprodukte beruhte; man führte sie meistens auf Aggregation bzw. Desaggregation von Micellen zurück, ohne damit die Veränderungen dieser Lösungen genügend erklären zu können. Diese Veränderungen sind auch erstaunlich. So kann z. B. die Viscosität einer Kautschuklösung durch Luft- und Lichtzutritt stark sinken[1]; unter wenig veränderten Bedingungen kann der Kautschuk unter Luft- und Lichtzutritt höherviscose Lösungen als das ursprüngliche Produkt liefern[1]; schließlich kann derselbe Kautschuk beim Lagern sogar in eine unlösliche Form übergehen, in den sog. β-Kautschuk[2]. Diese Veränderungen ließen sich scheinbar nur kolloid-chemisch erklären, es wurde von „Alterungsprozessen" usw. gesprochen.

Um unter diesen erschwerenden Umständen das Aufbauprinzip von hochmolekularen Stoffen zu erforschen, schien es aussichtsvoll, nicht mit diesen selbst zu beginnen; es wurden deshalb zunächst einfach gebaute, synthetische Hochpolymere als Modelle der Naturstoffe untersucht[3]. Dieser Weg führte zum Ziel. Es zeigte sich, daß die untersuchten hochpolymeren Stoffe tatsächlich aus außerordentlich großen faden- oder kettenförmigen Molekülen bestehen. Es konnte weiter der Nachweis geführt werden, daß die wichtigen physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren eine Funktion der Kettenlänge sind. Es wurden an synthetischen Polymeren zuerst die Zusammenhänge zwischen Kristallbau und Festigkeit der Stoffe und der Molekülläge gefunden und weiter auch die grundlegenden Zusammenhänge zwischen der Viscosität ihrer verdünnten Lösungen und der Länge der Fadenmoleküle.

Das zuerst untersuchte Beispiel waren die *Polyoxymethylene*, die als Modell für die Cellulose dienten[4]. Es konnte hier nachgewiesen werden, daß in den Molekülen der Polyoxymethylene bis zu 100 Formaldehydmoleküle vereinigt sind, was einem Molekulargewicht von 3000 entspricht. In den Fadenmolekülen der Polyoxymethylene sind die Enden der Kette Hydroxylgruppen bzw. Methoxylgruppen. Erstere sind die reaktionsfähigen α- und β-Polyoxymethylene, die durch Alkali leicht abgebaut werden, letztere sind die gegen Alkali beständigen γ-Polyoxymethylene.

$$HO{-}CH_2{-}O{-}[CH_2{-}O]_a{-}CH_2{-}OH$$
$$= \alpha\text{-Polyoxymethylen } a = \text{etwa } 1{-}100$$
$$CH_3{-}O{-}CH_2{-}O{-}[CH_2{-}O]_a{-}CH_2{-}O{-}CH_3$$
$$= \gamma\text{-Polyoxymethylen } a = \text{etwa } 1{-}100\,.$$

So ist aus diesen Beispielen nicht nur ersichtlich, daß hier Moleküle von einem Molekulargewicht existieren, wie sie früher nicht bekannt waren, sondern es wurde auch gezeigt, daß die Endgruppen solcher langen Moleküle, die prozentual einen ganz geringen Anteil derselben ausmachen, für die Reaktionen des Gesamtmoleküls von großer, ja ausschlaggebender Bedeutung sein können[1]. Letztere Beobachtungen eröffnen neue Möglichkeiten für die Beurteilung der Vitamin- und Hormonwirkung im Organismus, nämlich die Wirkung außerordentlich kleiner Substanzmengen bei biologischen Reaktionen[2]. Denn die physiologisch wichtigen Eiweißkörper sind sehr hochmolekulare Stoffe; es ist nun nicht ausgeschlossen, daß kleine Substanzmengen, wie z. B. die Hormone, mit gewissen Gruppen — seien es End- oder Seitengruppen — dieser Eiweißmoleküle reagieren und dadurch die Auf- und Abbaureaktionen derselben beherrschen. So wird es verständlich, daß geringe Substanzmengen physiologisch außerordentlich große Wirkungen hervorrufen können.

Die Molekulargewichte der hochmolekularen Polyoxymethylene wurden nach den klassischen Methoden der organischen Chemie ermittelt. Sie ließen sich bei den hochmolekularen Polyoxymethylen-dimethyläthern direkt, z. B. in Kampfer, also nach der kryoskopischen Methode, ermitteln. Weiter wurde durch quantitative Bestimmung der Endgruppen, also der Methoxylgruppen, und des Formaldehydgehaltes auf die Kettenlänge der Fadenmoleküle geschlossen. Die physikalischen wie die chemischen Methoden ergaben übereinstimmende Resultate[3]. Diese Übereinstimmung zeigt, daß die kryoskopisch bestimmten Teilchengrößen die normalen Molekulargewichte dieser Verbindungen sind. So ist an diesem Beispiel die Konstitution eines hochmolekularen Körpers zum erstenmal einwandfrei aufgeklärt worden, und dieser Fall wurde grundlegend für die anderen Untersuchungen; denn hier wurde bewiesen, daß zahlreiche kleine, ungesättigte Moleküle zu einem neuen großen Molekül vereinigt werden können.

Die Untersuchung der Polyoxymethylene war auch deshalb von besonderer Bedeutung, weil

[1] Buch S. 420 u. 442 ff. Vgl. H. STAUDINGER u. E. O. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 730 (1930).

[2] Buch S. 442. Vgl. P. BARY u. E. A. HAUSER, Kautschuk **1928**, 97.

[3] Buch S. 39 ff., s. dort auch die Literatur.

[4] In der Arbeit von H. STAUDINGER u. M. LÜTHY, Helvet. chim. Acta **8**, 41 (1925) wurde darauf hingewiesen, daß die Polyoxymethylene ein Modell der Cellulose darstellen. Vgl. weiter Z. physik. Chem. (A) **126**, 425 (1927) — Liebigs Ann. **474**, 145 (1929) — Buch S. 224, dort auch weitere Literatur.

[1] Buch S. 152 u. 243.

[2] Buch S. 154.

[3] Buch S. 231 f.

durch sie irrige Anschauungen[1] über den Bau der Hochmolekularen, die mittlerweile auf Grund röntgenographischer Untersuchungen in dieses Gebiet Einzug gehalten hatten, widerlegt werden konnten[2]. Die röntgenographischen Untersuchungen an Cellulose[3] und an gedehntem und ungedehntem Kautschuk[4] hatten ergeben, daß diese Stoffe kristallisiert sind und daß ihre Elementarzelle größenordnungsmäßig klein ist[5]. Bei den niedermolekularen Verbindungen hatte man nun die Erfahrung gemacht, daß die Elementarzelle nie kleiner war, als einem Molekül entspricht, daß also die Elementarzelle immer mindestens ein Molekül vollständig enthielt. Diese Erfahrung übertrug man auf die hochmolekularen Stoffe und schloß daraus auf ein niederes Molekulargewicht derselben. Um aber die von den niedermolekularen Verbindungen abweichenden physikalischen Eigenschaften der Hochmolekularen zu erklären, mußte man ein anderes Bauprinzip derselben annehmen. Angeregt durch die großen Erfolge der WERNERschen Coordinationslehre auf anorganischem Gebiet, nahm man deshalb an, daß die hochmolekularen organischen Verbindungen ein ähnliches Bauprinzip hätten wie die anorganischen Coordinationsverbindungen und stellte sich vor, daß kleinere Moleküle unbekannter Konstitution durch starke zwischenmolekulare Kräfte in dem Kristall, z. B. der Cellulose oder des Kautschuks, zusammengehalten würden. Alle diese Anschauungen, wie sie von P. KARRER[6], M. BERGMANN[7], H. MARK[8] und anderen Forschern vertreten worden sind, wurden durch die eine Beobachtung widerlegt[9], daß das Polyoxymethylen, das ebenfalls kristallisiert ist, eine kleine Elementarzelle besitzt, die um Größenordnungen kleiner ist, als die durch chemische Untersuchungen bekannte Länge des Moleküls. Ein Kristall kann also auch aus langen Fadenmolekülen gleicher Bauart aufgebaut sein; *der Bereich dieser Moleküle kann sich durch eine große Zahl von Elementarzellen hindurch erstrecken. Deshalb kann die wichtige Frage nach der Molekülgröße der Hochmolekularen nicht durch röntgenographische Methoden geklärt werden.*

Wenn auch die Polyoxymethylene im Vergleich zu den einfachen organischen Verbindungen relativ hochmolekular sind, so sind sie doch noch niedermolekular im Vergleich zu den hochmolekularen Naturprodukten Kautschuk und Cellulose. Deshalb sind auch die Lösungen der Polyoxymethylene — die Polyoxymethylene sind sehr schwer löslich, aber z. B. in heißem Formamid gehen Polyoxymethylen-dimethyläther vom Polymerisationsgrad 100 unverändert in Lösung[1] — niederviscos wie die Lösungen von Hemikolloiden und unterscheiden sich charakteristisch von den hochviscosen Lösungen von Kautschuk oder Nitrocellulose in organischen Lösungsmitteln oder von Cellulose in SCHWEIZERS Reagens. Um die Natur solcher kolloiden Lösungen aufzuklären, sind also die Polyoxymethylene nicht geeignet. Hierzu hat ein anderer Stoff als Modell gedient, nämlich das Polystyrol[2]. Es existiert eine polymerhomologe Reihe der Polystyrole:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | & & | \\ CH_2-CH_2- & \Big[& CH-CH_2 & \Big]_a & -C=CH_2 \end{matrix}$$

a = etwa 1—5000.

Je nach den Polymerisationsbedingungen erhält man Polystyrole von ganz verschiedenen Eigenschaften, die nur auf einen verschiedenen Polymerisationsgrad zurückgeführt werden können. Bei rascher Polymerisation mit Katalysatoren kann man „hemikolloide" Produkte vom Molekulargewicht 2000 bis 10000 erhalten, während bei langsamer Polymerisation in der Kälte hochmolekulare „eukolloide" Produkte bis zum Molekulargewicht 500000 gewonnen werden können. Der Polymerisationsprozeß wurde als Kettenreaktion[3] erkannt. Es gelingt, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen ganz wenige sowie bis zu 5000 Styrolmoleküle zu einer langen Kette, einem Fadenmolekül, zu vereinigen, je nachdem die Kettenpolymerisation durch kettenbrechende Sekundärreaktionen rasch oder langsam abgebrochen wird. Die niedermolekularen Produkte bis zum Molekulargewicht 10000 sind pulvrig, lösen sich ohne Quellen und geben niederviscose Lösungen. Die höchstmolekularen Produkte sind außerordentlich zähe Gläser, die stark quellen und sehr hochviscose Lösungen geben. Gerade an diesem Beispiel wurde zum erstenmal der Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften solcher Stoffe und ihrem Molekulargewicht erkannt; daraus ergaben sich wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution des Kaut-

[1] M. BERGMANN u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. **445**, 1 (1925); **448**, 38 u. 76 (1926) — Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926) — H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2998 (1926).

[2] H. STAUDINGER, G. MIE u. Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. **126**, 425 (1929). — J. HENGSTENBERG, Ann. d. Physik IV. F. **84**, 245 (1927).

[3] P. SCHERRER, vgl. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 3. Auflage, S. 408 (1920). — R. O. HERZOG u. W. JANCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920). Vgl. Buch S. 20. — M. POLANYI, Naturwiss. **9**, 288 u. 337 (1921); Z. Physik **9**, 125 (1922). Vgl. Buch S. 20.

[4] J. R. KATZ, Z. angew. Chem. **38**, 439 (1925). — E. OTT, Naturwiss. **14**, 320 (1926); Physik. Z. **27**, 174 (1926).

[5] H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2996 (1926).

[6] P. KARRER, Polymere Kohlehydrate. Leipzig 1925.

[7] Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 (1926).

[8] Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2982 (1926).

[9] H. STAUDINGER, G. MIE u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **126**, 425 (1927). — J. HENGSTENBERG, Ann. d. Physik IV. F. **84**, 245 (1927). — E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **18**, 417 (1932).

[1] Buch S. 232.

[2] Buch S. 40, 157, 388, 398. Vgl. auch H. STAUDINGER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 241 (1929); weitere Literatur Buch S. 157.

[3] Buch S. 223.

schuks. Denn zwischen Polystyrol und Kautschuk bestehen mannigfache Parallelen sowohl in der Viscosität ihrer Lösung als auch in den Eigenschaften der festen Substanz. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Polystyrol zwar ein hartes Glas und ähnelt dem gefrorenen Kautschuk. Beim Erwärmen dagegen wird es wie Kautschuk elastisch[1].

Am Beispiel des Polystyrols wurde auch zum erstenmal ein Zusammenhang zwischen der Viscosität der verdünnten Lösungen und dem Molekulargewicht gefunden[2], der sich durch folgende Formel ausdrücken läßt:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M .$$

Dabei ist η_{sp} die spez. Viscosität, nämlich die Viscositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in einem Lösungsmittel hervorbringt; c ist die Konzentration, M das Molekulargewicht. Die Viscositätsmessungen werden in sehr verdünnten Lösungen ausgeführt und daraus die spez. Viscosität einer grundmolaren Lösung — einer Lösung, die in einem Liter ein Grundmolekül gelöst enthält — berechnet. K_m ist eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante[1]. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß man auf Grund von Viscositätsmessungen das Molekulargewicht M berechnen kann, wenn die Konstante K_m bestimmt ist. Dieses Viscositätsgesetz gilt speziell für stabförmige Moleküle und ist deshalb geeignet, das Molekulargewicht solcher Stoffe, die aus langgestreckten Molekülen aufgebaut sind, zu ermitteln. Seine Gültigkeit ist für einen großen Bereich bewiesen, nämlich für Moleküle von der Länge von 20 bis 1500 Å, so daß die Extrapolation auf Moleküle von 5000 Å und mehr ohne große Fehler zulässig ist. Da diese Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts sich besonders bei den höchstmolekularen Produkten sehr bewährt hat, sei näher auf sie eingegangen.

(Schluß folgt.)

[1] H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3036 (1926) — Buch S. 122 u. 185.

[2] H. STAUDINGER u. W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930) — Buch S. 179ff.

[1] H. STAUDINGER, Kolloid-Z. **51**, 77 (1930).

Kurze Originalmitteilungen.

Unter Mitwirkung von MAX HARTMANN, MAX v. LAUE, CARL NEUBERG, ARTHUR ROSENHEIM und MAX VOLMER.
Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.
Der Herausgeber bittet, 1. im Manuskript der *kurzen Originalmitteilungen* oder in einem Begleitschreiben die Notwendigkeit einer baldigen Veröffentlichung an dieser Stelle zu *begründen*. 2. die Mitteilungen auf einen Umfang von **höchstens einer Druckspalte** zu beschränken.

Kornloses photographisches Silber.

Es ist nach den Versuchen von H. AMBRONN und R. ZSIGMONDY[1] bekannt, daß silber- und goldhaltige Gelatinegele dichroitisch werden, wenn man sie unter Spannung eintrocknen läßt. Dagegen ist bis jetzt anscheinend noch nicht die im folgenden mitzuteilende Beobachtung beschrieben worden, daß das Schwärzungssilber jeder beliebigen belichteten und entwickelten photographischen Halogensilberemulsion nach dem Trocknen der Platten dichroitische Eigenschaften hat. Wir ziehen hieraus den für die Entstehung des photographischen Bildes zu berücksichtigenden Schluß, daß ein wesentlicher Anteil des Schwärzungssilbers wirklich *kornlos* ist. Denn nach der WIENERschen Theorie des Mischkörpers kann das in Form von isotropen Kriställchen in dem anisotropen Gelatine-Medium eingelagerte Silber nur dann ebenfalls anisotrope Eigenschaften annehmen, wenn sowohl die Größe als auch der Abstand der Einzelteilchen klein im Vergleich zu den Lichtwellen ist. Es ist daher für diesen Teil der Schwärzung weder eine mikroskopische noch eine ultramikroskopische Auflösung möglich, was gleichbedeutend mit einer *absoluten optischen Kornlosigkeit* ist.

Die Messungen lassen sich sehr einfach in einem Polarimeter mit Monochromator durchführen, in dem die Plattenstücke schief durchstrahlt werden[2]. Bisher wurden einige typische Emulsionen untersucht, und zwar: 1. Agfa-Extrarapid (hochempfindliche grobkörnige Emulsion), 2. Agfa-Kontrast (mittlere Empfindlichkeit und Feinkörnigkeit), 3. Gevaert-Vittachrom (wenig empfindlich, sehr feinkörnig).

Entwickelt wurde mit 3 typischen Entwicklern: a) Normaler Metol-Hydrochinon-Entwickler (Rapid-Entwickler), b) Verdünnter Eisenoxalat-Entwickler (rein chemisch), c) Verdünnter Paraphenylendiamin-Entwickler mit viel Sulfit (vorwiegend physikalisch).

Die Plattenstreifen wurden hinter einem GOLDBERG-Stufenkeil mit weißem Licht bis in den aufsteigenden Teil der Schwärzungskurve belichtet. Da die Messungen zwischen gekreuzten Nikols, also in Auslöschungsstellung stattfinden mußten, wurden nur helle Felder mit den Schwärzungen bis 0,5 untersucht.

Uns interessierte zunächst die Dispersion der Anisotropie des Entwicklungssilbers in Abhängigkeit von der Emulsionsart, dem Entwickler und der Entwicklungsdauer[1]. Hierbei traten folgende Erscheinungstypen auf:

I. Das Vorzeichen[2] des Dichroismus ist vom Rot bis Blau negativ, und seine Stärke fast konstant, der Dichroismus ist also „grau"[3]. Doppelbrechung ist praktisch nicht vorhanden.

II. Der negative Dichroismus nimmt nach Blau zu, und die Doppelbrechung ist schwach negativ oder unmerklich.

III. Der Dichroismus ist im langwelligen Spektralgebiet positiv und im kurzwelligen negativ. Dazwischen liegt der Umkehrpunkt. Die Doppelbrechung ist stark negativ.

Da es uns hier zunächst auf den qualitativen Nachweis des Effektes ankommt, geben wir in der folgenden Tabelle nur seinen Typus (I—III) an und verzeichnen im Fall III die Wellenlänge des Umkehrpunktes in $m\mu$, der etwas abhängig von der Schwärzung ist.

Über den quantitativen Anteil des polarimetrisch ermittelten kornlosen Silbers an der photometrisch gemessenen Schwärzung können wir noch nichts aussagen, da wir ja im Dichroismus nur den *Unterschied der Extinktion* für die Schichtebene und Schichtnormale messen. Außerdem zeigt er eine viel stärkere spektrale Abhängigkeit als die Schwär-

[1] Ber. Sächs. Ges. **57**, 13 (1899); weiteres: FREUNDLICH, Kapillarchemie II, 858. Leipzig 1932.

[2] Methodische Einzelheiten werden später mitgeteilt.

[1] Die anderen beeinflußenden Faktoren, wie die Farbe des Erregungslichtes, Entwicklerzusammensetzung und Temperatur usw. sollen in der ausführlichen Mitteilung behandelt werden.

[2] Das Vorzeichen bezieht sich nicht auf die Schichtnormale als Schwingungsrichtung des außerordentlichen Strahls in der anisotropen Schicht, sondern sinngemäß auf die in der Schichtebene liegenden optischen Achsen der deformierten Gelatinemizellen in der gespannten Haut.

[3] Das Auftreten von kleinen Störungen bei der Messung durch teilweise Polarisation des gestreuten Lichtes ist noch nachzuprüfen.

Entwickler	Entwickl.-Dauer	Agfa-Extrarapid	Agfa-Kontrast	Gevaert-Vittachrom
Metol-Hydrochinon	30 Sek.	—	—	III (470)
	1—2 Min.	I	I—II	III (600)
	4—5 Min.	I	I	III (650)
Eisenoxalat	5—10 Min.	II	III (700)	III (550)
Paraphenylendiamin	10—30 Min.	II	III (650)	III (600)

Bei der Extrarapidplatte war der „graue" Dichroismus schon beim Schwellenwert meßbar und verlief annähernd proportional mit der Schwärzungskurve (z. B. für S = 0,5: Di = 0,035).

Die hier beschriebenen neuen Eigenschaften des photographischen Silbers wurden im Verlauf von Versuchen über die Anisotropie gefärbter Gelatine- und Kollodiumschichten aufgefunden. Sie stehen in naher Beziehung zu den kolloidchemischen Grundlagen der Photoanisotropie und der photographischen Erscheinungen, über die vor kurzem gemeinsam mit Herrn MATULIS[1] berichtet wurde.

Leipzig, Dezember 1933.

FRITZ WEIGERT.

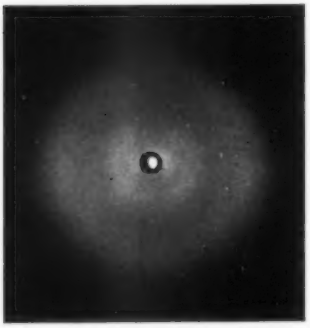

Fig. 1. Feucht[3]. Dehnung 0%.

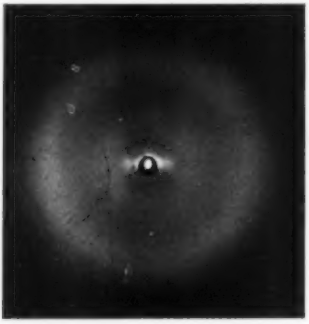

Fig. 2. Feucht, maximal gedehnt: 130%.

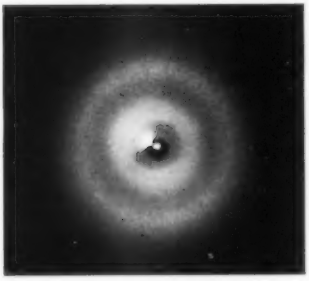

Fig. 3. Trocken, Dehnung 0%.

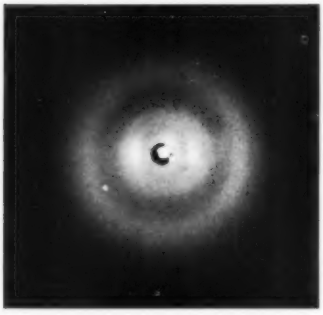

Fig. 4. Trocken, maximal gedehnt: 125%.

zung selbst, die in den Typen III, bei denen sich das Vorzeichen des Dichroismus umkehrt, nur ganz schwach bräunlich ist. Da aber z. B. bei der 30 Sek. mit Metol-Hydrochinon entwickelten Vittachromplatte für das Feld mit der Schwärzung 0,25 der Dichroismus etwa + 0,13 im Rot betrug, kann der Anteil des kornlosen Silbers recht beträchtlich sein.

[1] Kolloidchem. Beih. **38**, 384 (1933).

[2] Der Primärstrahl verläuft senkrecht zur Dehnungs- bzw. Faserachse.

[3] Unter feucht ist eine Benetzung des Präparates mit Ringerlösung zu verstehen.

Röntgenstrukturuntersuchungen über elastische Gewebe[2].

Die folgenden Untersuchungen betreffen die submikroskopischen Veränderungen in der Feinstruktur des elastischen Gewebes, die bei der Dehnung und Entquellung auftreten. Als Untersuchungsmaterial diente das Nackenband vom Rind. Wie die Diagramme (Fig. 1—4) zeigen, lassen beide Prozesse ein gleiches Prinzip erkennen: Es tritt eine Regelung in Richtung der Faserachse ein. Die Orientierung ist bei der Entquellung nur gering, wie die Äquatorinterfenzen des inneren scharfen Ringes zeigen (Fig. 3), vor allem rücken diese Maxima weiter auseinander, was für die Entquellung von wesentlicher Bedeutung ist (vgl. Fig. 4 u. 2). Bei der Dehnung tritt eine weitgehende Orientierung ein, die an den Äquatorialpunkten der Diagramme (Fig. 2 und 4) und an dem meridionalen Sichelpaar (Fig. 4) zu erkennen ist. Das Diagramm vom feuchten, ungedehnten Nackenband zeigt im Wesentlichen zwei „amorphe" Ringe, von denen der innere vier Maxima zeigt (Fig. 1).

Über die Auswertung der Diagramme und die Ergebnisse wird ausführlich berichtet werden.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität, den 20. Dezember 1933.

H. KOLPAK.

Besprechungen.

WENT, F. A. F. C., **Lehrbuch der allgemeinen Botanik.** Vom Verf. aus dem Holländischen übersetzt. Jena: Gustav Fischer 1933. VIII, 422 S. und 274 Abbild. 17 cm × 25 cm. Preis geh. RM 19.—, geb. RM 20.50.

„Es versteht sich, daß jeder Forscher nur auf einem eng begrenzten Gebiete eine auf Experimente und Beobachtungen gestützte eigene Meinung haben kann, daß er sich im übrigen aber der allgemein herrschenden Auffassung anzuschließen hat . . ." Dieser Grundsatz, zu dem sich der Verfasser im Vorwort bekennt, gibt dem Buch sein Gepräge. Er ist vielleicht für unsere Zeit überhaupt bezeichnend, obwohl man sich sagen muß: wenn er allgemein durchgeführt würde, wenn niemand es wagte, außerhalb seines engeren Arbeitsgebiets sich eine eigene Meinung zu bilden, so müßte das zu einer hoffnungslosen Zersplitterung der Wissenschaft führen. In einem Lehrbuch kleineren Umfanges wie dem vorliegenden wird freilich das allgemein Anerkannte im Vordergrund stehen müssen. So findet man hier alles, was man wohl von einem Lehrbuch der allgemeinen Botanik zu erwarten pflegt, Morphologie und Physiologie einschließlich Vererbungslehre, nicht aber Stammesgeschichte und Pflanzengeographie. Selten wird auch von der üblichen Bezeichnungsweise abgewichen: so werden gegliederte Milchröhren, Siebröhren und Tracheen unter der Bezeichnung „Gefäße" vereinigt,

Parasitismus und „Mutualismus" unter dem Namen „Symbiose" zusammengefaßt, was durchaus sinngemäß erscheint. Weniger einleuchtend ist es, wenn der anatomische Bau von Sproß und Wurzel unter der Überschrift „äußere Morphologie" behandelt wird.

Die Behandlung der Morphologie unterscheidet sich wenig vom üblichen. Erfreulich ist, daß ein besonderes Kapitel der experimentellen Morphologie gewidmet ist, die hier trotz ihrer kausalen Fragestellung zur Morphologie und nicht zur Physiologie gestellt wird — offenbar nur um des Namens willen. Wir finden in diesem Kapitel allerdings nur die Chimären und die Wirkung von Umwelteinflüssen auf die Pflanzengestaltung erörtert, während die Erscheinungen der Regeneration und Transplantation erst viel später, in dem Kapitel über Wachstum, kurz geschildert werden. Bei der Physiologie spielt der Standpunkt des Verfassers eine ganz andere Rolle. Das äußert sich schon in der Auswahl des Stoffes. Es werden viele schöne Ergebnisse aus neuerer Zeit, namentlich solche holländischer Herkunft, mitgeteilt, die bisher noch nicht den Weg in Lehrbücher gefunden haben, aber sicher hier dieselbe Berechtigung wie viele andere haben. An anderen Stellen freilich, so auf dem Gebiet des Wasserhaushaltes und der Taxien, dürften auch wichtige neuere Erkenntnisse übersehen worden sein. In der Darstellung wird besonderer Wert darauf gelegt, ein möglichst anschauliches und vollständiges Bild von den natürlichen Vorgängen zu geben. Auch von moderner Versuchstechnik bekommt der Leser einen Begriff durch die Vorführung einiger Apparaturen. Die Theorie tritt dagegen etwas zurück: die physikalische Grundlegung geht nicht sehr in die Tiefe und in der Deutung der Erscheinungen herrscht im allgemeinen sehr große Zurückhaltung, offenbar aus dem Bestreben heraus, nur allgemein Anerkanntes zu bringen. Probleme und ihre Lösung spielen eine verhältnismäßig geringe Rolle. In bestimmten Fällen scheut sich der Verfasser aber nicht, seine besondere Meinung zur Geltung zu bringen, so, wenn er das Wesen der Atmung darin sieht, potentielle Energie in kinetische zu verwandeln, oder wenn er die Berechtigung des Pfefferschen Reizbegriffes in Frage stellt.

Ganz besonders hervorzuheben ist die reiche Ausstattung des Buches mit Abbildungen, die fast alle neu sind, gute Zeichnungen und sehr schöne und instruktive Photographien. Es ist für den Botaniker eine Freude, einmal etwas anderes als die überall wiedergegebenen klassischen Abbildungen vorzufinden, obwohl diese vielfach nicht zu übertreffen sind. Einige von ihnen, ein gutes Bild einer Spaltöffnung oder ein normaler Blattquerschnitt, wären vielleicht zur Ergänzung ganz angebracht gewesen.

Wir sind dem holländischen Forscher dankbar, daß er sich bereit gefunden hat, sein Buch in die deutsche Sprache zu übertragen. Wir befürchten nur, daß es keine sehr große Verbreitung finden wird. Denn es liegt für unsere Studenten eigentlich kein Grund vor, es unseren gut durchgearbeiteten deutschen Lehrbüchern vorzuziehen. H. Gradmann, Erlangen.

GOEBEL, KARL, **Organographie der Pflanzen.** III. Teil: Samenpflanzen. 3. umgearbeitete Auflage. Jena: Gustav Fischer 1933. X, S. 1379—2078 und 650 Abb. 17 cm × 26 cm. Preis geh. RM 24.—.

Der 3. Auflage des I. und II. Teiles dieses botanischen Monumentalwerkes, die ich in den Naturwiss. **17**, H. 49, 969f. (1929) und **19**, H. 52, 1044ff. (1931) angezeigt habe, ist entgegen der Ankündigung des Verf. im Vorwort des II. Teiles nun doch noch auch diejenige des III. Teiles gefolgt, und es ist in hohem Maße zu begrüßen, daß es Goebel vergönnt war, sie noch selbst samt dem Vorwort vor seinem Tode fertig zustellen; nur die letzte Zusammenstellung, Ergänzung der Textabbildungen, Anfertigung des Namen- und Sachverzeichnisses und das Lesen der Korrekturen der 2. Hälfte des III. Teiles wurde von Dr. E. Bergdolt besorgt. Auch dieser Teil ist gleich sorgfältig wie die anderen überarbeitet, nach eigenen und fremden Forschungen verbessert und ergänzt. Sein Anschwellen von 580 S. und 431 Abb. der 2. Aufl. von 1923 auf 700 S. und 640 Abb. (von denen 46 von Prof. W. Troll, 44 von W. Schwarz, 4 phot. Aufn. von K. Hörger stammen, wobei noch eine Reihe veralteter oder weniger guter Abbildungen entfernt wurden) zeigt das deutlich genug; seit der 1. Aufl. ist das Gesamtwerk mit den beiden Ergänzungsbänden von 838 auf 2885 S., von 539 auf 2608 Abb. angewachsen. Die Abbildungen kommen auf dem wesentlich besseren Papier viel klarer heraus als bei der 2. Aufl. Im Text ist in erfreulicher Weise in sehr vermehrtem Maße vom Sperrdruck zur Hervorhebung der Gliederung und wesentlicher Ergebnisse Gebrauch gemacht worden. Auf weite Strecken des Buches hin liegt eine sprachliche wie inhaltliche Neuformung vor. Die Gliederung, die in großen Zügen dieselbe geblieben ist, aber im einzelnen eine Reihe von Verbesserungen aufweist, zeigt wie die Art der Textüberarbeitung ein deutliches Streben nach systematischem Aufbau der Fragestellung, nach größerer Übersichtlichkeit, Klarheit und Einprägsamkeit. Die Fülle neuer Angaben und neuer Abbildungen, auch neu aufgeworfener Probleme gestattet nur, auf die wichtigsten unter ihnen, die bei der Durchsicht des Buches auffielen, hinzuweisen.

I. Abschnitt: *Embryo und Samen.* § 1 enthält jetzt ausführliche Angaben über den Wassergehalt der Samen, insbesondere über hohen Wassergehalt (und eigene Assimilation) bei Keimung ohne eingeschaltete Ruheperiode. Die Hinweise über abnorme Gestaltung der Samen im § 3 führen zu bedeutsamen entwicklungsphysiologischen Fragestellungen. Die morphologische Bedeutung von Endosperm und Perisperm (in der 2. Aufl. nur in einem kurzen § 14 im 10. Kap. des V. Abschnittes berücksichtigt) wird jetzt in diesem I. Abschnitt schon eingehend gewürdigt. Vergleichend-morphologisch wie entwicklungsphysiologisch besonders interessant sind im § 4 die Angaben über die Entwicklung des Endosperms der Gramineen, das nach Goebel den jungen Grasembryo zunächst allseitig umgibt und erst im Laufe der Entwicklung auf einer Seite („offenbar unter der Einwirkung des Embryos") im Zusammenhang mit der Gesamtsymmetrie von Samenanlage und Stempel (mit einer geförderten und einer geminderten Seite) verschwindet. Bei der Weiterentwicklung der „unvollständigen" Embryonen (§ 9) werden jetzt, unter Neuaufnahme des Cuscuta-Typus, vier Typen unterschieden. Bezüglich der Kotyledonarbildung werden bei den Grasembryonen (§ 19) der Bambusaceen-Typus (exkl. Melocanna), der Melocanna-Typus und der gewöhnliche Gramineen-Typus getrennt und ausführlicher dargestellt. Umfassend diskutiert wird die morphologische Bedeutung der Koleorhiza (die jetzt dem Hypokotyl homolog aufgefaßt wird), des Mesokotyls (das als verlängerter Knoten betrachtet wird), des Scutellums (= Kotyledon) und der Koleoptile (bei der die Gründe der 2. Aufl. für ihre Auffassung als besondere Ausbildung der Basis der Kotyledonarscheide verstärkt werden). Bei der Auffassung des Baues der Lemnaceen wird jetzt die Konsequenz gezogen aus der schon in der 2. Auflage im Prinzip ausgesprochenen Preisgabe ihrer Deutung in der 1. Aufl. als „selbständig lebende Blätter ohne Sproßanlagen"; der § 16 mit dem irreführenden Titel „Freilebende Blätter und Wurzeln, Lemnaceen"

verschwindet am Ende des I. Abschnittes, sein wesentlicher Inhalt erscheint in verschiedentlich erneuerter Fassung im III. Abschnitt, im Einleitungsparagraphen des 5. Kapitels (Verzweigung und Arbeitsleistung der Sprosse).

II. Abschnitt: *Die Wurzel.* Keine größeren Veränderungen. Einzelne Ausführungen des § 20 und der alte § 21 (Allgemeine Beziehungen der Vegetationsorgane bei Parasiten) sind in erweiterter Form von hier nach Abschn. III, Kap. 5, § 13 „Rückbildung der Sprosse bei Parasiten und Saprophyten" verlegt, wohin sie dem Zusammenhang nach gehören; für die etwas erweiterten übrigbleibenden Angaben ist der neue § 20 „Rückgebildete Wurzeln bei Holoparasiten und Holosaprophyten" geschaffen worden.

III. Abschnitt: *Der Sproß.* Er hat eine erhebliche Umarbeitung und Vermehrung erfahren. Das ursprüngliche 1. Kapitel ist aufgelöst in vier: 1. Kap. „Allgemeines über Blattbildung", 2. Kap. „Grundzüge der Blattentwicklung", 3. Kap. „Die Blätter der Gymnospermen", 4. Kap. „Die Blattbildung der Angiospermen", zu denen sich das ursprüngliche 2. als 5. Kapitel gesellt: „Verzweigung und Arbeitsleistung der Sprosse". Der schärferen Gliederung entspricht auch eine klarere Herausarbeitung des grundsätzlich Bedeutsamen. Im 2. Kap. bringt der § 8 „Blätter, die sich nicht (oder unvollständig) entfalten" eine Reihe neuer Tatsachen. Sehr erheblich erweitert sind die Angaben über Blattbildung bei den Gymnospermen (von einem Paragraphen mit $1^1/_2$ Seiten auf ein Kapitel von 9 Paragraphen mit 16 Seiten); der Rückblick auf die sehr interessanten Darlegungen faßt die Ergebnisse dahin zusammen, daß eine Anknüpfung an die Farnblätter in wichtigen Eigenschaften (Nervatur usw.) möglich war, daß ein Übergang von Großblättrigkeit zu Kleinblättrigkeit festgestellt wurde, daß die Umbildungen von Blättern angeführt wurden als Beleg dafür, „daß diese Umbildung in verschiedenen Abteilungen des Pflanzenreiches offenbar als Parallelbildung in derselben Weise erfolgte und die Umbildungen der Koniferenblätter sich besonders deutlich als umgebildete *Laub*blätter erkennen lassen". Auch das 4. Kap. über die Blattbildung der Angiospermen ist unter verschiedenen Umstellungen weitgehend neugeformt. Die Darstellung der Rankenbildung der Cucurbitaceen (im § 16) weist, im Anschluß an eine neuere Arbeit von HAGERUP, Abweichungen gegenüber der 2. Auflage auf. Im § 19, Abschn. 2 „Scheinbare Nebenblätter" interessieren u. a. die Auseinandersetzungen mit SKOTTSBERG über die sog. Axillarschuppen von Gunnera-Arten. § 22 „Besondere Blattgestaltung bei Monokotylen" und § 23 „Blattbildung bei Palmen" bringen manches Neue in übersichtlicher Gliederung. Im 5. Kapitel ist der kurze 10zeilige Absatz des alten § 5 über die Kakteenform (unter Verwertung der „Pflanzenbiologischen Schilderungen" des Verf.) zu einem besonderen § 8 von 8 Seiten erweitert, der die Rückführung der großen Formenmannigfaltigkeit der Kakteen auf wenige Grundformen, vielleicht eine einzige, an Beispielen aufzeigt. Der 2. Abschn. „Bruchblätter" im § 9 der 2. Aufl. ist jetzt inhaltlich in den § 19 des 4. Kap. („Brutblätter") eingegangen.

IV. Abschnitt: *Die Blütenbildung der Gymnospermen.* 1. Kap. „Die Blütengestaltung": Am Ende des § 7 „Männliche Blüten der Ginkgoaceen und Koniferen" stehen neue formvergleichende Erörterungen; auf die noch ausstehende Entwicklungsgeschichte der Mikrosporophylle von Taxus wird hingewiesen. Völlig neugeformt ist (unter Wegfall des alten § 8 „Weibliche Blüten. Allgemeines") der jetzige § 9 „Die weiblichen Blüten der Koniferen" unter straffer Gliederung der Probleme, Tatsachen und Vergleichsergebnisse; dabei tritt die formvergleichende Betrachtung von Blütenaufbau und -entwicklung in den Vordergrund, unterstützt von physiologisch-ökologischen (funktionsmorphologischen) Gesichtspunkten. Das allgemeine Ergebnis wird in Form von Leitsätzen knapp und klar vorausgeschickt, zum Schlusse seine Bedeutung nochmals in einem Rückblick erörtert; die Verhältnisse bei den Taxaceen, Podocarpaceen, Pinaceen, bei Araucaria und Agathis, bei Cunninghamia, bei Cupressaceen und ihren Verwandten werden in besonderen Abschnitten dargelegt. Ich sehe in diesen, gegenüber der 2. Auflage auf fast das Doppelte (von 15 auf 28 S.) erweiterten Ausführungen über die Koniferenblüten zusammen mit den darauffolgenden über die Blütenbildung bei den Gnetaceen, die jetzt in 4 Paragraphen auf 17 Seiten (statt in einem mit 4 S.) behandelt wird, wobei die Verwandtschaftsverhältnisse in eingehender Weise geklärt werden, eine der wertvollsten Bereicherungen der Neuauflage. 2. Kap. „Die Sporangien": In § 8 „Archegonienbildung" wird ein neuer Abschnitt (A.) über die Anordnung der Archegonien eingeschaltet. § 9 „Bestäubung" ist umgearbeitet und erweitert, die ebenfalls veränderten Ausführungen über die Mikropyle von ihm als neuer § 10 abgetrennt.

V. Abschnitt: *Die Blüte der Angiospermen.* Die Gliederung in 10 Kapitel ist beibehalten. Der alte Einleitungsparagraph des 1. Kapitels ist unter Erweiterung um 9 Seiten ersetzt durch die folgenden vier Paragraphen: § 1. „Vergleich der Gymnospermenblüte und der Angiospermenblüte", § 2. „Blütengestaltung und Bestäubung, Windblüten und durch Tiere bestäubte Blüten" (Hauptergebnis: „Die Tatsache, daß Eigentümlichkeiten der Windblüten als Weiterentwicklung von solchen, die schon in Insektenblüten vorhanden sind, sich erweisen, spricht besonders dafür, daß der Übergang von Insekten- zu Windblütigkeit auf inneren Ursachen beruht, und eben deshalb nur beim Vorhandensein ganz bestimmter Anlagen erfolgen konnte", S. 1828), § 3. „Zwitterblüten und getrenntgeschlechtige Blüten" — hier sind Erörterungen aus dem in Wegfall gekommenen § 9 dieses Abschnittes der 2. Aufl. (Rückbildungen und Verkrümmungen im Gesamtaufbau der Blüten) mit aufgenommen —, § 4. „Die Idealblüte und die Forschungsrichtungen beim Studium des Blütenaufbaus". 2. Kap. „Die Blütenhüllen": § 1. „Herkunft der Blütenhüllen" erfuhr Erweiterungen auf Grund neuerer Arbeiten, besonders von W. TROLL und E. DAUMANN. Neu sind die §§ 3—7 über den Kelch, seine Verkümmerung und Umbildung, über Außenkelche und die Blumenkrone (auf 11 Seiten). 3. Kap. „Das Androeceum": Am Schlusse des § 6 (Umgebildete Staubblätter) wird die Erörterung der merkwürdigen „Flugborsten" der parasitischen Santalacee Myzodendron angeschlossen, die auch funktionsmorphologische Besonderheiten bieten. 4. Kap. „Das Gynaeceum. 1. Teil, Der Aufbau": Eine „Vorbemerkung" richtet sich gegen neuere Anzweifelungen des Gynaeceums als aus einem oder mehreren Sporophyllen aufgebaut bzw. gegen V. GRÉGOIRES Leugnung der Auffassung der Blüte als eines umgewandelten Sprosses („Sie zeigen nur, daß man ein ausgezeichneter Cytologe oder Anatom sein und doch der Morphologie gänzlich fremd gegenüberstehen kann", S. 1898). § 3. „Stellung des Gynaeceums in der Blüte" enthält terminologische Auseinandersetzungen mit TROLL. 9. Kap. „Die Mikrosporangien der Angiospermen": Vom § 7 (Pollentetraden und Pollinien) sind die neugeformten Ausführungen über „Einrichtungen zur Übertragung der Orchideen-Pollinien" als § 8 ab-

getrennt. Das 10. Kap. „Die Makrosporangien der Angiospermen" enthält (auf 6 S.) die neuen § 9 (Samenhaare und verwandte Bildungen) und § 10 (Andere Samenanhängsel, Entstehung der Feilspanform und Flügelbildung), von denen der letztere Material aus dem § 7 (Axillarbildungen) der 2. Aufl. mitverwendet. Die früheren § 16 (Unvollständigbleibende Embryonen) und § 17 (Lage des Embryo im Samen), deren Inhalt im wesentlichen in den I. Abschnitt miteinging, sind weggefallen.

Grundsätzlich mag noch bemerkt werden, daß die methodisch-primäre Bedeutung der Formvergleichung gegenüber deszendenztheoretischen Spekulationen, der exakten Funktionsfeststellung gegenüber phantasievollen teleologischen Deutungen bei GOEBEL immer wieder aufs klarste hervortritt. Man mag zuweilen eine schärfere Abgrenzung der verschiedenen Fragestellungen der Forschung — der vergleichend-morphologischen, vergleichend - entwicklungsgeschichtlichen, entwicklungsphysiologischen und leistungsphysiologischen — und ihrer Tragweite wünschen, als sie bei GOEBEL sich da und dort findet —, in ihrer *Vereinigung* zu fruchtbringender Forschung wird sein Werk aber vorbildlich bleiben. E. UNGERER, Karlsruhe.

BRAUN-BLANQUET, J., und E. RÜBEL, **Flora von Graubünden.** Zweite Lieferung. Veröffentlichungen des Geobotanischen Institutes Rübel in Zürich, 7. Heft. Bern und Berlin: Hans Huber 1933. S. 385 bis 820. 15 cm × 22 cm.

Über die Anlage und den ausgezeichneten wissenschaftlichen Wert der vorliegenden Flora wurde bereits bei der Besprechung der ersten Lieferung (vgl. diese Z. **34**, 631) des näheren berichtet. Es sei deshalb hier nur der Freude über das regelmäßige Fortschreiten des wertvollen Werkes Ausdruck gegeben und ergänzend hinzugefügt, daß in der neuen Lieferung mit der Behandlung der Dikotyledonen begonnen und dieselben unter Zugrundelegung der Reihenfolge der Familien nach dem ENGLERschen System bis zu den Rosaceen einschließlich abgehandelt werden.
W. WANGERIN, Danzig-Langfuhr.

KLEIN, G., **Handbuch der Pflanzenanalyse.** IV. Bd., 1. und 2. Hälfte. *Spezielle Analyse*, dritter Teil. Organische Stoffe III. Besondere Methoden, Tabellen. Wien: Julius Springer 1933. XII u. VI und 1868 S. und 121 Abbildungen. 17 cm × 26 cm. Preis geh. RM 190.—, geb. RM 198.—.

Bei der Besprechung der ersten drei Bände dieses Handbuches (s. Naturwiss. **1932**, 526 u. 594; **1933**, 631) wurde u. a. für die Beurteilung des Gesamtwerkes die Frage gestellt, ob dieses Handbuch für sich allein verwertbar ist, oder ob es so, wie viele andere „Handbücher", die Benützung weiterer Hilfswerke nötig macht. Die Stellung einer solchen Frage war hier deswegen gerechtfertigt, weil erfahrungsgemäß öfter Herausgeber von Handbüchern, in dem Bestreben, den Umfang der Werke einzuschränken, von den Bearbeitern der Beiträge möglichste Kürze fordern. Dies hat häufig zur Folge, daß die vorhandene Literatur unvollständig oder hinsichtlich Wiedergabe des Inhalts unzureichend bearbeitet wird, was dann für den Benützer solcher Handbücher doch wieder das Durchsehen der einschlägigen Literatur und die Heranziehung anderer Hilfswerke notwendig macht. So hat manches Handbuch nur den Wert einer Literaturzusammenstellung, die außerdem oft reichlich unvollständig ist.

Das schon über die ersten Bände nach dieser Richtung hin gefällte Urteil darf nun jetzt, da das Werk vollständig vorliegt, gleichsinnig für das ganze Handbuch lauten: Der Begriff der Pflanzenanalyse ist weit gefaßt, das Theoretische ist mit dem Methodisch-Praktischen einheitlich verarbeitet, so daß der Grundforderung eines Handbuches nach Vollständigkeit hier weitgehend entsprochen ist. War es ursprünglich, seinem Titel nach, als ein Handbuch der Pflanzenanalyse gedacht, so berechtigten die Fortsetzungen dazu, es als ein Handbuch der Pflanzenstoffe zu bezeichnen. Dieser Titel gebührt ihm auch jetzt nach Abschluß des gesamten Werkes, das als solches in gleicher Weise für Studium, Forschung und Unterricht *das Pflanzenhandbuch* der nächsten Zeit bleiben wird.

Die beiden Teile des vorliegenden IV. Bandes umfassen die Aminosäuren, Amide und Amine, Betaine, Cholin, Muscarin, Eiweißstoffe, Purine, Pyrimidine, Nucleinkörper, Alkaloide, Cerebroside, Bitterstoffe u. ä., Fermente, Toxine, Hormone und Vitamine.

In einem angeschlossenen Abschnitte werden besondere Methoden (Biologische Methoden der Analyse, Biochemische Untersuchung von natürlichen Gewässern, Bodenanalyse, Untersuchung von Gärflüssigkeiten, Stickstoffbilanz, Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen, ebenso wie im ganzen Werke von den berufensten Fachvertretern der betreffenden Forschungsgebiete behandelt. Mit einem ausführlichen Tabellenwerk über die Atomgewichte und die Konstanten der bekannten Pflanzenstoffe, ihrer wichtigsten Abkömmlinge und einiger wichtiger Reagenzien, sowie mit einem ausführlichen Sachregister schließt dieser Band und damit auch das gesamte Werk. E. STARKENSTEIN, Prag.

Botanische Mitteilungen.

Eine sehr anregende Übersicht über die **Ernährung der sapro- und mixotrophen Flagellaten** gibt uns ANDRÉ LWOFF unter dem Titel „Recherches biochimiques sur la nutrition des Protozoaires" (Monographies de l'Institut Fasteur, Paris 1932). Zugrunde gelegt werden nur Versuche, welche mit Reinkulturen durchgeführt worden sind, was von allen Ciliaten bisher nur bei der holotrichen Glaucoma piriformis glückte. Untersucht sind bisher zwar wenig Arten; über diese werden jedoch erfreulich genaue Angaben gemacht.

Polytoma uvella, bekanntlich ein Azetatorganismus, kann die verschiedensten Aminosäuren verwerten. Am besten bewährten sich Cystein und Glukosamin, auch Ammonsalze und Peptone. Immer aber ist eine besondere C- und Energiequelle nötig. Von solchen erwiesen sich nur Essig- und Normalbuttersäure als brauchbar. Neu ist die Unentbehrlichkeit des Eisens. *Glaucoma piriformis* ernährt sich gewöhnlich animalisch. LWOFF gelang aber (1923) die bakterienfreie Reinkultur und saprophytische Ernährung, die sonst bei keinem Ciliaten verwirklicht worden sind. Glaucoma piriformis benötigt Peptone. Aminosäuregemische und zu weit abgebaute Hydrolysate sind unbrauchbar. Einige Zuckerarten werden gesäuert, tragen aber zur Ernährung nicht merklich bei.

Chlamydomonas agloeformis und *Haematococcus pluvialis*, also chlorophyllführende Verwandte von Polytoma, zeigten ähnliche Ernährungsansprüche wie dieses, wenn sie im Dunkeln kultiviert wurden. Am besten geeignet waren Lösungen mit Aminosäuren + Azetat. Aber das letztere war im Gegensatz zu Polytoma entbehrlich, was mit der Chlorophyllbildung im Finstern in Beziehung gebracht wird. Dunkelkultur mit Azetat ist inzwischen bei Haematococcus

und Chlamydomonas pseudagloe auch I. LUCKSCH geglückt.

Euglena gracilis ist am Licht autotroph. Im Dunkeln braucht sie Pepton, kann aber selbst mit diesem nicht beliebig lange fortgezüchtet werden, wie man bisher glaubte, sondern bedarf wieder des Azetates. Die Ergebnisse an Astasia ocellata vom Ref. und F. MAINX werden nicht erwähnt. Die früher betonte Ähnlichkeit in der Ernährungsform gegenüber Euglena gracilis ist durch LWOFFS Befunde noch erheblich vergrößert worden. Bei der nahen morphologischen Verwandtschaft zwischen Polytoma und Chlamydomonas einerseits, Astasia und Euglena andererseits ist diese Übereinstimmung in der Ernährung gewiß bemerkenswert. Die übrigen 5 Euglenenarten, die untersucht wurden, verhalten sich aber etwas anders. Keine von ihnen ist zum Dunkelwachstum befähigt. Euglena deses und pisciformis können selbst am Licht nicht mit anorganischem N auskommen. Letztere scheint sogar Pepton zu brauchen.

Verf. stellt das Tatsachenmaterial unter Heranziehung von Ernährungsversuchen an Trypanosomen, Bakterien, Pilzen usf. nach verschiedenen Gesichtspunkten zusammen. Er kommt dabei zu der Auffassung, daß der teilweise oder vollkommene Saprophytismus durch Verlust von synthetischen Fähigkeiten entstanden ist. Er sei also gegenüber der autotrophen Ernährungsform als abgeleitet zu betrachten. Die „Oxytrophie", d. h. die Verwertung von Fettsäuren ist nach LWOFF an das Vorhandensein der Plastiden und das Fehlen des Chlorophylls gebunden, während die Protococcaceen, die im Dunkeln Zucker verwerten, dabei das Chlorophyll behalten. Auf einige Unstimmigkeiten, die zum Teil von der sehr schmalen Grundlage an sicheren Tatsachen herrühren, soll hier nicht eingegangen werden. Leider können auch die lehrreichen Zusammenstellungen morphologischer und physiologischer, auf den Saprophytismus bezüglicher Hinweise nicht wiedergegeben werden.

Die physiologische Einteilung der Mikroorganismen, die Verf. vorschlägt, beruht auf der Form, in der C und N aufgenommen werden, und zwar ist ihm das Höchstmaß an Fähigkeiten in bezug auf den Stoffaufbau maßgebend, wobei die ganz autotrophen Formen an die Spitze kommen. Es wird unterschieden: Photo-, Chemo-, Oxy- und Haplotrophie. Die ersten beiden Gruppen beziehen sich auf C-Autotrophie, d. h. CO_2-Verarbeitung, die dritte auf Fettsäureverarbeitung, die letzte auf obligate Verwertung organischer N-Verbindungen als C-Quelle. Was die Stickstoffnahrung anbelangt, so werden folgende Gruppen genannt: Prototrophe mit Assimilation molekularen Stickstoffes; Autotrophe, welche nur anorganische Stoffe benötigen; Mesotrophe, die N in anorganischer Form aufnehmen, jedoch eine organische C-Quelle benötigen; Metatrophe, d. h. Lebewesen, die organische N-Quellen nicht entbehren können. Diese Gruppen, sowie die Unterabteilungen sind gut und einprägsam. Eine Sonderstellung nehmen die Saprolegnien nach VOLKONSKY (1932) ein, welche Sulfat-S nicht verwerten können, und gewisse parasitische Bakterien und Trypanosomen, denen das Eisen in besonderer Bindungsform geboten werden muß. Auch in diesen Fällen liegt nach LWOFF ein Verlust biochemischer reduktiver Fähigkeiten vor.

Im ganzen darf die phylogenetische Betrachtungsweise und der Hinweis auf die Verbreitung der Fettsäureverwertung, sowie auf die Abstufung der Verwendung organischer und anorganischer N-Quellen als eine Bereicherung der Forschung betrachtet werden, die weitere Untersuchungen zur Folge haben dürfte.

Über die **Artunterscheidung in der Gattung Azotobakter** unterrichtet eine Arbeit von A. J. KLUYVER und W. J. VAN REENEN [Arch. Mikrobiol. **4** (1933)], in der von BEIJERINCK zuerst beschriebene Azotobakter agilis genau beschrieben und zum ersten Male sicher gegen andere, zuweilen mit ihm verwechselte Arten abgegrenzt wird. Diese große Form wurde, wie es scheint, niemals wieder gefunden, und auch von den Verff. nur, wie schon vom Entdecker, aus Kanal- und Grabenwasser herausgezüchtet, für das sie kennzeichnend sein dürfte. Außer durch die Größe unterscheiden sich die Zellen von den anderen Azotobakterarten auch durch ihre Durchsichtigkeit. Außerdem ist das Verhalten gegenüber Mannit, das für Azotobakter agilis weniger geeignet ist als für die anderen Arten, zur Unterscheidung brauchbar. Manche Mißerfolge in Arbeiten ökologischer Richtung sind vielleicht auf Artenverwechselung zurückzuführen. Die Art „ist wahrscheinlich für den Stickstoffhaushalt der Binnenwässer von nicht zu vernachlässigender Bedeutung". Bemerkenswert ist noch die Bestätigung der Angabe von BORTELS, daß geringe Molybdänmengen das N-Bindungsvermögen steigern, auch für Azotobakter agilis.

R. COLLANDER und H. BÄRLUND liefern einen neuen, wichtigen Beitrag zum **Problem der Stoffaufnahme an Pflanzenzellen** durch die Fortsetzung ihrer Permeabilitätsstudien an Chara ceratophylla (Acta botanica fennica, Helsinki 1933). Es gelang ihnen durch Mikroanalyse des mit Kapillarpipetten entnommenen Zellsaftes das Eindringen der zu prüfenden Substanzen zu erfassen. Die meisten N-haltigen Stoffe wurden nach KJELDAHL, die übrigen mit der Chromsäuremethode nach BANG bestimmt.

Die Durchlässigkeit der Zellgrenzschichten erwies sich in beiden Richtungen als gleich, die Hemmungswirkung der Zellwand im Verhältnis zu der des Plasmas als verschwindend klein. Die Plasmapermeabilität wurde durch die geprüften Stoffe in den benutzten Konzentrationen nicht beeinflußt. Als Maß für die Geschwindigkeit des Eindringens werden die „Halbsättigungszeiten" der einzelnen Substanzen verwendet, welche angeben, nach wie langer Zeit die Hälfte der Gleichgewichtskonzentration im Zellsaft erreicht ist. Die Unterschiede sind groß. Unter Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen konnte berechnet werden, daß die Diffusionsverzögerung durch das Protoplasma z. B. bei Harnstoff das 21000-, bei Acetamid das 1400-, bei Glyzerin das 80000- und bei Rohrzucker das mehr als 1200000fache gegenüber Wasser beträgt. Dabei wurde die wirksame Plasmaschicht als doppelte Grenzschicht von ungefähr 0,3 μ Gesamtdicke angenommen, jedoch die Möglichkeit offen gelassen, daß sie dünner sei.

Aus ihren zahlreichen, in übersichtlichen Tabellen angeführten Ergebnissen ziehen die Verff. den Schluß, daß die berühmte alte Lipoidtheorie von OVERTON doch das Richtige getroffen habe, denn zwischen den Permeationskonstanten der untersuchten Verbindungen und ihrem Verteilungsquotienten Olivenöl : Wasser bestände im großen und ganzen eine direkte Proportionalität. Der Größe der Teilchen, die die Ultrafiltertheorie für maßgebend erklärt, wird nur ein nebensächlicher Einfluß zugestanden, und darin eine Bestätigung der Befunde an Rhoeo-Zellen, Froschmuskeln, Blutkörperchen usf. gesehen, soweit sie Nichtelektrolyten betreffen, die in dieser Mitteilung allein berücksichtigt sind.

Kulturversuche mit Flechtenpilzen wie sie von M. LANGE-DE LA CAMP (Arch. Mikrobiol. **1933**) durchgeführt worden sind, müssen als sehr erwünscht be-

zeichnet werden, weil wir auf diesem Gebiete noch mangelhaft unterrichtet sind. Die Schwierigkeiten liegen neben anderem in der Empfindlichkeit der Flechten gegen Stadtluft und in dem langsamen Wachstum. Verf. zeigt, daß trotzdem manches zu erreichen ist. Als Hauptobjekt wurde Xanthoria parietina gewählt. Der Pilz konnte aus Sporen auf Bierwürzeagar gezüchtet werden, nachdem diese aus dem Brei des zerquetschten Thallus mit Pipetten isoliert worden waren. Allerdings war das Myzel morphologisch von dem Thallus der Flechte recht verschieden, was sicher zum Teil auf der üppigen Ernährung beruht. Auch wenn der aus der gleichen Flechte herausgezüchtete Cystococcus dazu gegeben wurde, entstand keine Flechte. Bemerkenswert ist die verschiedene Eignung einiger Kleinalgen, die auf ihre Fähigkeit hin geprüft wurden sich mit dem Myzel zu verbinden. Coccomyxa verhielt sich dem flechteneigenen Cystococcus ähnlich, Stichococcus blieb ganz regellos zwischen den Hyphen liegen. Andere Arten gingen in dem Würzenährboden zugrunde. Dieser weicht eben sehr von einem natürlichen Substrat ab.

Über die **Ernährungsphysiologie einiger Euglenen-Arten** legt H. Dusi (Ann. Institut Pasteur **1933**) eine größere Arbeit vor, deren Ergebnisse in wichtigen Punkten über das bisher bekannte hinausgehen. Es zeigt sich noch deutlicher als aus der Arbeit von Mainx (1928), wie verschieden sich die Arten verhalten. Es wird sogar nachgewiesen, daß nicht alle Euglenen sich autotroph ernähren können, trotz ihrem Gehalt an Chlorophyll, indem einige mehr oder weniger komplexe organische N-Verbindungen benötigen, also wahre Mixotrophie. Das ist ein bisher höchstens theoretisch angenommener Fall, der nun zum ersten Male experimentell erwiesen wird. Ferner wird gezeigt, daß Euglena gracilis, die einzige bisher im Dunkeln gezüchtete Art, unter diesen Umständen neben Pepton noch einer besonderen C-Quelle bedarf, um dauernd zu gedeihen, und daß nur die niedrigen Fettsäuren dazu geeignet sind. Dieser wichtige Befund steht allerdings vorläufig unvermittelt neben der vom Verf. nicht erwähnten Eignung des Fleischextraktes und Ereptons für den gleichen Zweck.

Wertvoll ist auch die genaue Angabe der p_H-Grenzen für die Vermehrung von sechs Euglena-Arten, welche mit der Lebensweise gut übereinstimmt. Euglena gracilis, die auch sonst den weitesten Spielraum der Ernährungs- und Lebensbedingungen aufweist, kann von p_H 3—8,5, E. stellata nur bei wenig mehr oder weniger als p_H 5,5 sich vermehren. Im ganzen sollen die p_H-Grenzen von der dargebotenen Nahrung nahezu unabhängig sein. Die theoretischen Schlußfolgerungen sind in der oben besprochenen Arbeit von Lwoff gezogen.

Die **Systematik einer schwierigen Algengruppe** wird von W. Vischer auf Grund von Reinkulturen wesentlich gefördert (Beih. Bot. Zbl. **1933**) und damit ein Vorbild für weitere Forschung gegeben. Nicht nur die Fernhaltung fremder Formen, die zu Verwechselungen Veranlassung geben könnten, sondern auch die Möglichkeit, die Wachstumsbedingungen nach Bedarf zu gestalten und eine bestimmte Art für spätere Vergleichungen aufzubewahren, machen die Reinkultur heute unentbehrlich. Die Chaetophoralen zeigen in einigen phylogenetisch einfachen oder vereinfachten Formen Anklänge an andere Algenreihen, so daß nur eine genaue Verfolgung der Entwicklung die systematischen Beziehungen aufdecken kann. So ist die echte Zellteilung, bei der der Innenraum durch eine Querwand halbiert wird, zu unterscheiden von der scheinbaren Teilung durch Akinetenbildung, die allerdings Pascher für die einzige, bei Algen vorkommende erklärt. Oft ist die morphologische Parallelbildung so vorherrschend, daß man Arten, die überhaupt nicht nahe verwandt sind, auf den ersten Blick verwechseln muß, wie z. B. Raphidonema, die zu den Ulotrichalen gehört, und Ankistrodesmus (Raphidium), der eine Protococcacee ist. Besonders verdienstvoll ist es, daß Verf. unter den pleurococcus-ähnlichen Formen und der Gruppe um Stigeoclonium Ordnung gemacht hat, denn diese sind ebenso häufig wie verwirrend. Ferner sei hervorgehoben, daß den physiologischen Eigenschaften der zwölf genau untersuchten Arten die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die **Permeabilität von Pilzzellen** ist bisher wenig bekannt gewesen. von Hofe unterzog sie beim Champignon einer genauen Untersuchung (Planta **1933**). Zunächst wird einer Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen des Ref. und denen von Oppenheimer, die im gleichen Institut gewonnen wurden, nachgegangen. Es zeigt sich, daß es vom Objekt abhängt, ob die Größenänderungen in verschieden konzentrierten Lösungen am stärksten in der Nähe des Gleichgewichtspunktes oder nahe der letzten und ersten Verkürzung erfolgt. Je nachdem bekommt man eine verschiedene Kurve. Psalliota nähert sich darin den von Oppenheimer untersuchten Objekten, bei denen die S-förmige Kurve beim Gleichgewichtspunkt die geringste Steigung hat.

Die Frage ob sich für die Pilzzellen die Ultrafilter-, die Lipoid- oder die Adsorptionstheorie bestätigt, wurde mit einer größeren Zahl von Anelektrolyten auf Grund der Erfahrungen von Schönfelder und Bärlund geprüft, indem die Schnitte in Objektträgerkammern kamen, die zur Durchströmung eingerichtet waren. Nun wurden zwei Größen bestimmt, nämlich die Grenzkonzentration, bezogen auf molare Lösungen, in der eben Verkürzung eintrat, und die Zeit, in der in einer 0,2 molaren Lösung eingetretene Verkürzung wieder rückgängig gemacht wird. Da beide Erscheinungen von der Größe der Permeabilität abhängen, so müssen die Substanzen nach beiden Verfahren geordnet die gleiche Reihenfolge ergeben.

Es zeigte sich, daß kein durchgehender Parallelismus der gefundenen Werte zu einer der vorhandenen Theorien besteht. Die Porengröße der semipermeablen Schicht spielt insofern eine Rolle als die Grenze der Durchtrittsfähigkeit bei Psalliota sehr niedrig ist, nämlich bei Malonamid mit einem Molekularvolumen von 104, während Rhoeo und erst recht Beggiatoa viel größere Moleküle durchlassen.

Der **Einfluß des Sauerstoffes auf die Gärung** wird von Kluyver und Hoogeheide (C. r. Acad. Sci. Paris **1933**) einer neuerlichen Prüfung unterzogen. Nach der Theorie von Pasteur soll die Abscheidung von CO_2 in Gegenwart von O_2 vermindert sein, was 1925 von Meyerhof mit zeitgemäßen Mitteln bestätigt worden ist. Dagegen kam Windisch 1931 und 1932 zu dem Ergebnis, daß ein solcher Unterschied nicht bestehe. Es fragte sich, ob an dieser Unstimmigkeit vielleicht die Versuchsbedingungen beteiligt sind? Meyerhof hat mikromanometrisch gearbeitet, wobei die Gärflüssigkeit mit O_2 gesättigt wurde, während Windisch eine Makromethode anwandte, bei der die Menge O_2, die dem Gärgut zugeführt wurde, gering war.

Verff. zeigen nun, daß beide Ergebnisse an sich richtig sind. Zur Herabdrückung der Gärungsintensität wird ein großer O_2-Überschuß benötigt. Nimmt man eine kleinere Hefemenge und vermehrt die gebotene O_2-Menge, so bekommt man mit der makrometrischen

Methode Ergebnisse, welche sich denen nähern, die man bei genauer Wiederholung der Versuche von MEYERHOF erhält.

Gegen die Blauuwsche Theorie des Phototropismus sprechen Versuche, über die CHOLODNY berichtet (Planta 1933). Wenn tatsächlich die durch das Licht bewirkten Wachstumsschwankungen die Ursache der phototropischen Krümmungen wären, so müßten unter sonst gleichen Umständen stets beide eintreten. Bei einer allmählichen Zunahme der Helligkeit wurden auf einseitige Belichtung hin gute Krümmungen erzielt, obgleich eine kompensierende Doppelbelichtung keine eindeutigen Wachstumsschwankungen bewirkte. Unter Wasser oder in einem wirklich wasserdampfgesättigten Raum zeigten Haferkeimlinge bei zweiseitiger Belichtung keine Wachstumsreaktionen, wenn sie 5—10 Sek. gereizt wurden, obgleich eine einseitige Beleuchtung gute Krümmungen hervorrief. Diese beiden Ergebnisse lassen vermuten, daß vielleicht eine plötzliche Turgorsenkung Ursache der Lichtwachstumsreaktion sein könnte.

In den Fällen, in welchen die Krümmungsrichtung scheinbar umgekehrt ist als dem Ergebnis der Wachstumsbeeinflussung entspräche, hat BLAAUW eine Lichtkonzentration an der Hinterseite des Organes angenommen. Dies gilt z. B. für Sinapiswurzeln und Phycomyces-Sporangiophore. CHOLODNY widerspricht zunächst der theoretischen Berechtigung dieses Schlusses, indem er dagegen einwendet, daß die Gesamtmenge des Lichtes, welches bis zur Rückseite dringt, immer kleiner sein muß als die des der Vorderseite zukommenden. Überzeugend wirkt das nicht, weil es auch auf die Verteilung der Beleuchtung ankommt und bei durchscheinenden Objekten die der Mittellinie benachbarten Streifen, welche am meisten von der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit abweichen, auch am meisten Licht bekommen. Außerdem können die Ergebnisse von BUDER und OEHLKERS nicht einfach übergangen werden. Bedeutungsvoller ist der hierzu angestellte Versuch mit Avenakoleoptilen. Eine Füllung mit Wasser oder lichtverschluckenden Stoffen, die schon mehrfach versucht worden ist, führt zu nichts, weil die äußerste Spitze eine überragende Bedeutung für die Rezeption hat. CHOLODNY entfernt daher diese und prüft Lichtverteilung und Krümmungsrichtung. Er findet eine helle Linie an der vom Licht abgekehrten Seite und trotzdem eine positiv phototropische Krümmung. Ref. meint, daß nur eine *Veränderung* der Reaktionsweise theoretisch hätte verwendet werden können, daß aber des Verf. Forderung berechtigt ist, den wahren Mechanismus der BLAAUWschen Reaktion aufzuklären.

Eine eigenartige **Reizreaktion an Blüten** beschreibt F. W. WENT für Stachytapheta-Arten, die zu den Scrophulariaceen gehören und in tropischen Ländern wachsen (Ann. jard. bot. Buitenzorg 1933). Auf Verletzungen und andere Eingriffe hin wird die Blumenkrone als Ganzes in weniger als zwei Minuten abgestoßen. Die Empfindlichkeit wurde nach der Zahl der Löcher beurteilt, die man in die Blumenkrone machen muß, um die Schwelle zu erreichen. Sie steigt von morgens früh an bis zum selbständigen Abwerfen ohne Reiz. Die Reaktion folgt dem „Alles oder Nichts"-Gesetz.

Was die Mechanik anbelangt, so ist die Kronenröhre zwischen ihrem Grund und dem Kelch in der Weise eingespannt, daß sie bei einer durch Turgorsenkung bewirkten Verkürzung unten losreißen muß. Das Trennungsgewebe gibt dabei nach, ist also nicht eigentlich tätig, sondern es sind tangentiale Spannungen im Kelch, welche die Krone in Bewegung setzen. Dabei ist die überaus glatte Innenseite des Kelches von Bedeutung. Die Turgorsenkung in der Krone wird wahrscheinlich durch Permeabilitätserhöhung bewirkt, wie sie auch bei anderen Reizreaktionen, vor allem schnell verlaufenden, bekannt geworden ist. Durch die Analyse des Vorganges erscheint dieser in den Hauptpunkten aufgeklärt. Es folgen nach des Verf. Worten folgende Teilvorgänge aufeinander: Reizung-Permeabilitätserhöhung-Turgorsenkung-Verkürzung der Kronenröhre-Spannungsausgleich durch mechanische Loslösung der Krone einem Trennungsgewebe entlang — Auspressung aus dem Kelche. Wie ersichtlich, schließt sich Verf. der neuerdings vorgeschlagenen Ablehnung des Reizbegriffes nicht an. E. G. PRINGSHEIM.

Mitteilungen aus verschiedenen biologischen Gebieten.

Die Nichtverwendbarkeit von Petunien als Fangpflanzen für den Kartoffelkäfer. Das verheerende Auftreten und die rasche Ostwanderung des Kartoffelkäfers (Colorado K.) (Leptinotarsa decemlineata Say.) in Frankreich bildet nach wie vor eine schwere Gefahr für den deutschen Kartoffelbau und damit für unsere ganze Ernährungswirtschaft. Dank der Aufmerksamkeit des deutschen *Pflanzenschutzdienstes* ist es bisher gelungen, diesen Großschädling von Deutschland fern zu halten. Die deutsche *Pflanzenschutzforschung* verfolgt natürlich dauernd die Veröffentlichungen anderer Länder, welche das Leben und die Bekämpfung des Kartoffelkäfers betreffen. Leider müssen wir mit einer Einschleppung oder einem Überflug nach wie vor rechnen[1]. Vor kurzem ging durch Tageszeitungen die Nachricht, „ein französischer Geistlicher (ABBÉ CALES in St. Maxens) habe entdeckt, daß Petunien (die bekannten blau, rot, weiß blühenden Zierpflanzen) auf die Larven der Käfer eine Anlockung ausübten, daß die Larven die Petunien fräßen und zugrunde gingen. Auf Grund dieser Beobachtungen würde eine Massenpflanzung von Petunien einsetzen und damit ein Vernichtungsfeldzug gegen Kartoffelkäfer im kommenden Jahr in Frankreich eröffnet." Diese Alarmnachrichten veranlaßten Anfragen bei den französischen Fachentomologen, welche die Koloradokäferfrage dort bearbeiten. Das Ergebnis der diesbezüglichen Anfrage lautet wesentlich anders. Da eine allgemein interessierende Frage der Schädlingsbekämpfung damit berührt wird, sei kurz der Kern der Sache dargestellt.

Wenn bestimmte Pflanzen Schädlinge anlocken, so daß sie dann auf diesen oder mit diesen Pflanzen vernichtet werden können, so spricht man in der angewandten Zoologie von „Fangpflanzen" oder von einem „Fangpflanzenverfahren". Im Wesen handelt es sich hierbei um sinnesphysiologische Probleme, denn eine Anlockung kann nur erfolgen, wenn sich das betreffende Tier in einem Reizfelde mit entsprechendem Reizgefälle befindet. Welche Reizart den Ausschlag gibt (ob Geruchs-, Geschmacks- oder Berührungsreize) ist in vielen Fällen noch nicht oder nur in groben Zügen aufgedeckt. Nur von wenigen Schädlingen wissen wir darüber genauer Bescheid; z. B. von den Rübennematoden (Heterodera schachtii) und von einigen Borkenkäfern. Letztere werden durch den Duft ganz

[1] Ein Fall von Einschleppung ist in diesem Jahr aus England (Tilbury) bekanntgeworden und hat die englischen Behörden zu ganz energischen Ausrottungsmaßnahmen veranlaßt. (The Times 26. August 1933.)

oder teilweise entrindeter „Fangstämme" angelockt, während es sich bei der Anlockung der Nematoden um gelöste chemische Stoffe handelt (also um geschmackliche Reize), die im Wurzelsaft der Rüben enthalten sind. (Vgl. TRAPPMANN, Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927, S. 86—91.) Es sind mit der Fangpflanzenmethode auch praktische Erfolge in der Schädlingsbekämpfung erzielt worden. Erinnert sei an die Fangpflanzensaaten zur Behebung der sog. Rübenmüdigkeit der Rübenböden und an das zeitige Bepflanzen von Fangstreifen mit Rüben zur Beseitigung der Rübenwanzenplage (Piesma quadrata), um diese Wanzen, wenn sie die Winterquartiere verlassen, an diesen Nährpflanzen zu vernichten.

Ganz besonders günstig und einfach würden die Verhältnisse liegen, wenn die anlockenden Fangpflanzen für die betreffenden Schädlinge zugleich giftig wären, so daß die Schadinsekten sich ohne unser weiteres Zutun vergifteten. Es wäre also nur notwendig, solche Fangpflanzen in den Kulturen entsprechend zu verteilen. Den Zeitungsnachrichten zufolge wäre der Fall: Petunie ⇄ Koloradokäfer, so wie eben angedeutet, geartet. In Wirklichkeit liegen nach Mitteilungen von TROUVELOT (Station Centrale de Zoologie Agricole, Service d'Entomologie. Institut des Recherches Agronomiques, Versailles) die Dinge wesentlich anders. Bereits 1931 machten TROUVELOT und THÉNARD (Rev. de Path. végétale et d'Entomol. agricole **18**, 277 bis 285) darauf aufmerksam, daß die Larven des Kartoffelkäfers die Blätter von Petunia hybrida fressen, dann aber unter Vergiftungserscheinungen (aufgetriebener Darm, violette Verfärbung), innerhalb von 24 Stunden, sterben. Auch FEYTAUD war schon früher [Ann. des Épiphyties 16e Année, S. 303—390 (1930)] der Frage nachgegangen, welche Solanaceen unter Umständen für den Koloradokäfer giftig sind. Praktische, auswertbare Befunde hatten sich zunächst noch nicht ergeben.

Spätere Versuche und Beobachtungen ergaben folgendes: Gewisse Petunien: Petunia hybrida nana compacta, P. nyctaginiflora, P. hybrida grandiflora, P. hybrida variae und P. hybrida pendula werden von den darangesetzten Kartoffelkäferlarven gefressen, und diese Nahrung ist für die Larven zweifelsohne giftig, wobei der Giftigkeitsgrad der einzelnen Petunien stark wechselt. Die zuerst genannte Petunienart ist die giftigste. (Petunien gehören, wie die Kartoffel, zur Familie der Solanaceen.) Wenn die Larven die Wahl zwischen Kartoffelkraut und Petunie haben, so verschmähen sie die Petunien. Sie greifen diese Pflanzen nur bei starkem Hunger und sonstigem Nahrungsmangel an, besonders dann, wenn sie überhaupt noch nicht gefressen haben. Setzte man Larven oder Käfer auf Petunienpflanzen im Freien aus, so verließen die Tiere die Petunien und wanderten zur Kartoffel ab, wo die Larven ihre Entwicklung beendeten. Im Versuchsbeet lockten Petunien, die neben Kartoffeln standen, die Käfer nicht an, d. h. die Befallsstärke der Kartoffel blieb dieselbe.

Diese neuen Feststellungen schwächen den Wert der Petunien als Fangpflanzen ganz erheblich. Die französischen Entomologen empfehlen daher zunächst Zurückhaltung, bis weitere Versuchsergebnisse betreffend die Fängigkeit der verschiedenen Petunienarten, die günstigste Pflanzzeit, die notwendige Bodenbearbeitung usw. vorliegen. TROUVELOT, der sich selbst mit diesen Fragen beschäftigt hat, warnt vor übereilten Maßnahmen großen Umfanges. Gut überwachte Versuche (Petunien und andere Solanaceen als Fangpflanzen auf kleinen Flächen zu verwenden) dürften nach seiner Auffassung wesentlich mehr zur Klärung beitragen.

Da die Käferlarven das Kartoffelkraut den Petunien vorziehen, so könnte dieses Verfahren nur Erfolge bringen, wenn man die Petunien so zeitig auspflanzt, daß sie vor dem Aufgehen der Kartoffeln, gleichsam *als Notnahrung*, von den Larven angegriffen werden. Der obenerwähnte ABBÉ CALES hat über diese Fragen nichts veröffentlicht, wie TROUVELOT ausdrücklich mitteilt. Auf Grund eines gelegentlichen Fundes von toten Larven und Käfern auf verwilderten Petunien empfahl er mehr gesprächsweise die Anpflanzung von Petunien als Fangpflanzen. Eine Nachprüfung derartiger Versuche nahm er nicht vor. TROUVELOT und eine Reihe seiner Mitarbeiter haben aber in einer soeben erschienenen Arbeit mit Recht betont, daß man Funde toter Kartoffelkäfer nur sehr kritisch bewerten darf. [TROUVELOT, LACOTTE, DUSSY et THÉNARD, C. r. Acad. Sci. Paris **197**, 355—356 (1933).] Kurz! Die noch durchaus im Versuchsstadium befindliche Frage kam entstellt in die französische und dann in die deutsche Tagespresse. Letztere hätte besser getan, sich zunächst bei dem amtlichen Pflanzenschutzdienst[1] (Biologische Reichsanstalt Berlin-Dahlem) zu erkundigen. In einem vorläufigen Schreiben kündigt TROUVELOT an, daß in nächster Zeit von ihm und FEYTAUD ein umfassender Bericht über die Versuche, Petunien als Fangpflanzen zu verwenden, der Académie d'Agriculture vorgelegt werden wird. Man muß diese Berichte abwarten. Nach den vorliegenden Befunden sind die Petunien als Fangpflanzen für den Kartoffelkäfer nicht anzusprechen. ALBRECHT HASE, Berlin-Dahlem.

Über diluviale Moschusochsen Deutschlands sind soeben gleichzeitig zwei Arbeiten erschienen. Beide haben *neue Funde* vorzulegen. Darüber hinaus bemühen sich beide um Klärung des *nomenklatorischen Wirrwarrs*. Sie kommen aber zu ganz verschiedenen Ergebnissen; und somit ist wohl wieder nichts endgültiges festgestellt.

Der Moschusochse ist nämlich zwar ein mächtiges, bis $2^1/_2$ m langes Tier; er lebt heute im polaren Nordamerika und auf den hochnordischen Inseln in ziemlich großen Herden von 20—100 Stück; gerade jetzt berichtet allerdings das American Committee for International Wild Life Protection (im Journal of Mammalogy **14**, 1933, S. 289) von der Bedrohung des Bestandes auch dieses Wilds, das 1930 auf etwa 14000 Individuen zusammengeschmolzen war, während im Jahre 1800 wohl eine Million Moschusvieh lebte; aber in der diluvialen Eiszeit reichte sein Lebensgebiet sogar südwärts bis zur Dordogne — trotzdem sind diluviale Moschusochsenfunde *selten*; so selten, daß man sie einzeln kennt. Nach einer 1912 veröffentlichten Liste waren es damals in Europa und Asien zusammen nicht mehr als 55. Das jetzt von ARNOLD JACOBI bekannt gemachte Stück ist z. B. erst das dritte aus Sachsen: „Ovibos pallantis HAM. SMITH, der Moschusochs des altweltlichen Glazials, nach einem dritten Funde aus Sachsen" (Sitzgsber. u. Abh. Naturwiss. Ges. Isis 1932, 187—197, 1 Taf., 2 Textabb. Dresden **1933**). Dabei sind die Fundschichten Lösse, Sande und Kiese, in welchen man Einzelfunde aller Skeletteile von Mammut, Wollhaarnashorn, Renntier nach Tausenden zählt. Vom Moschusochsen wird dort *fast immer nur dasselbe Stück* geborgen: mit ganz wenigen Ausnahmen ist fossil nichts als derjenige Teil des Gehirnschädels

[1] Vgl. betr. den neuesten Stand der Koloradokäferfrage: Nachr.bl. f. d. dtsch. Pflanzenschutzdienst **12**, Nr 2 (1932); **13**, Nr 12 (1933) — Anz. f. Schädlingskde **8**, H. 11 (1932) — Bibliogr. d. Pflanzenschutzliteratur **1932**, 84—85. Berlin 1933.

erhalten, welcher von den knöchernen Ansatzstellen der Hörner, den Hornbasen, verstärkt ist; der Gesichtsschädel fehlt oder liegt zerbrochen davor.

Was für einer Art der Gattung Ovibos solche diluvialen Fragmente zuzurechnen sind, ist auch deswegen schwer zu sagen, weil gerade der *Schädel* der lebenden Vertreter erhebliche *Variabilität* aufweist. Die drei Unterarten der zu einer einzigen Art Ovibos moschatus BLAINVILLE zusammengefaßten rezenten Moschusochsen sind denn auch gar nicht auf Eigenschaften von Knochen begründet; es sind geographische, durch ihr Lebensgebiet getrennte Rassen, verschieden in der Färbung des Felles — der ostgrönländische Ovibos moschatus wardi LYDEKKER ist ausgezeichnet durch einen weißen Stirnfleck: ein für die Paläontologie nicht vorhandenes Merkmal. Noch so wichtig scheinende Einzelzüge des Schädels, wie Fehlen oder Vorhandensein von Tränengruben, Verlauf der Hörner oder Länge der Hornbasen, Ausbildung von Schädelbasis oder Hinterhaupt, alle sind viel zu variabel, um als Unterscheidungsmerkmal dienen zu können. Man kann daher auch gewöhnlich zu seinen fossilen Funden in all diesen Punkten passende rezente Vergleichsschädel finden.

Trotzdem hatte man sich nicht recht entschließen können, die Konsequenz zu ziehen und auch den hunderttausend Jahre alten Moschusochsen, dem Ovibos fossilis RÜTIMEYER's, den Namen der rezenten zu geben. JULIUS ANDREE hat das nun versucht. Er hat die längst notwendige, möglichst viel Material einheitlich verwertende Arbeit geschrieben: „Über diluviale Moschusochsen" (Abh. westfäl. Provinzial-Mus. Naturk. 4, 5—34, mit 29 Abb. auf 12 Taf. u. 4 Tabellen. Münster i. W. 1933). Die bei einem solchen Gegenstand geradezu enorm zu nennenden Unterlagen der Studie bestehen aber auch nur aus 28 Stücken der besagten Erhaltungsart, wovon übrigens 18 zuvor schon an anderen Stellen beschrieben worden waren. Hier und da einmal sind Augenhöhlen, sonst aber ist nie etwas vom Gesichtsschädel erhalten.

Aus Maßen rezenter Schädel hat ANDREE *Indices* errechnet und hat dabei gefunden, daß sich O. mosch. moschatus ZIMMERMANN von O. mosch. wardi unterscheidet durch *relativ* zur Schädellänge längere Hornbasen und *relativ* kürzere, weniger stark nach unten geknickte Hornzapfen, auch durch Herausragen der ausgedehnten Hornbasen über die Hinterhauptsfläche. Diese Unterschiede konnte ANDREE auch unter den *fossilen* Schädeln suchen. Allerdings mußte die Hornbasislänge mit einem anderen Schädelmaß in Beziehung gesetzt werden, da hier ja der ganze Schädel nie erhalten ist: mit der Breite des Hinterhauptes und womöglich noch mit der Entfernung von dessen höchstem Punkte zum Hinterende des Nasenknochens. Tatsächlich stellte sich damit auch unter dem fossilen Material, sowohl den männlichen als den (durch flachere Hornbasen kenntlichen) weiblichen Schädeln, eine Teilung in *zwei Gruppen* heraus: Hornbasen-Index 79,2—91,4 und 95,4—114,2. Soweit vollständige Hornzapfen vorhanden waren, zeigten sich die Schädel mit den längeren Hornbasen auch dadurch tatsächlich zu *O. mosch. moschatus* gehörig und die mit kürzeren zu *O. mosch. wardi*, daß sie die für moschatus bezeichnenden relativ kurzen bzw. die für wardi charakteristischen längeren Hörner besaßen. Offenbar entsprechen die beiden fossilen Gruppen den beiden rezenten Unterarten; 6 der jungdiluvialen und 3 der mitteldiluvialen ♂ Schädel und 1 ♀ können glatt als O. mosch. moschatus bezeichnet werden, als O. mosch. wardi 8 jungdiluviale und 4 mitteldiluviale ♂, sowie 3 ♀, und sogar einer der zwei ältesten, altdiluvialen Funde paßt bereits genau zu O. m. wardi. *Ein* Schädelfragment eines Stieres mit kurzen, stark abgebogenen Hornzapfen an schmalen Hornbasen paßt aber in keine der Reihen und muß daher hier als Repräsentant einer besonderen neuen Art geführt werden; es ist aber nicht etwa auch geographisch oder stratigraphisch isoliert, sondern stammt aus mitteldiluvialem Löß von Mühlheim-Ruhr. Auch das *eine* der beiden altdiluvialen Schädelfragmente wird ausgenommen, es hat als besondere Gattung Praeovibos priscus STAUDINGER zu gelten.

Wenn ANDREES Nomenklatur gilt, dann gab es also *im deutschen Quartär* **zwei** *Gattungen Moschusochsen*; die eine ist nur durch ein Stück bekannt; die andere hatte *zwei Arten*, wovon eine ebenfalls nur auf einem Fund basiert, während die andere schon seit dem Mitteldiluvium mit *zwei der rezenten Unterarten* auftritt. Gleichzeitig will aber JACOBI den Beweis liefern, daß *alle Moschusochsen des eurasiatischen Quartäre zu einer, einer selbständigen Art gehören*!

Anlaß zu JACOBIS Schrift war ein selten gut erhaltener, allerdings bei der Hebung durch Laien zum Teil zerstörter Schädel eines erwachsenen Moschus-Stieres, der zu Beginn der letzten Eiszeit von Lößstaub verweht worden war. Hier sind nun einmal Knochen des *Gesichtschädels* erhalten. Bruchstücke des Oberkieferskelettes lassen darauf schließen, daß bei gleicher Größe anderer Schädelmaße die Zwischenkieferknochen breiter, die Schnauze massiger war als bei der rezenten Art. Bei dem besten aller bekannten Schädel diluvialer Moschusochsen in Europa, einem russischen Fund, kommt dasselbe zum Ausdruck. Daraufhin glaubt JACOBI, „daß der Moschusochse des altweltlichen Quartärs, wenigstens aus dessen jüngeren Abschnitten, eine durch die Breite und Knochenbildung des Rostrums von Ovibos moschatus verschiedene Spezies ist". Er nennt diese quartäre Art mit dem ältesten, 1827 von HAMILTON SMITH auf 3 sibirische Funde angewendeten Namen *Ovibos pallantis*. Nur die altdiluvialen und selbstverständlich die neuweltlichen Moschusochsen möchte er nicht ohne weiteres einbegreifen.

Praktisch ist aber JACOBIS Feststellung als Kriterium nicht weiter benutzbar außer an den schon in seiner eigenen Arbeit verwerteten Schädeln; sein neuer Fund ist ja der vollständigste je im Diluvium Mitteleuropas gefundene Moschusochse. Mit variationsstatistischen Methoden hat dagegen ANDREE das sonst immer vorliegende Fragment zu klärender Trennung zweier Gruppen, nämlich der rezenten Unterarten im Diluvium, verwenden können. Aber wegen des Einzelstücks, das gar nicht dazupaßt, wird der Vorsichtige noch J. A. ALLEN recht geben, dem anerkannten Nomenklator der lebenden Moschusochsen, welcher (1913) an Hand von 150 natürlich vollständigen Moschusochsenschädeln verschiedensten, natürlich bekannten Alters und Geschlechts und Lebensgebiets stolz erklärt hat, die fossilen Reste von Ovibos seien überhaupt viel zu gering zu einer Klassifikation des diluvialen Moschusochsen. So unzureichend kennen wir anscheinend noch immer ein großes Geschöpf aus der Zeit unmittelbar vor der unsrigen, der Zeit des Mammut, das uns doch ziemlich ebensogut wie die lebenden Tiere bekannt ist.

TILLY EDINGER.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. Dr. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.